

N° D'ORDRE 776

THÈSES PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

POL PAQUIN

INGÉNIEUR DE L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS & MANUFACTURES

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

TENDANCES DE L'ÉVOLUTION
DES PRODUITS CÉRAMIQUES

(RÉFÉRENCES 1960 , 1961 , 1962)

Soutenues le 6 Décembre 1962, devant la Commission d'examen

Monsieur le Professeur LAFFITTE : Président
Monsieur le Professeur HOCART : Examinateur
Monsieur le Professeur NICOLAS : Rapporteur

THÈSES PRÉSENTÉES

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

pour obtenir le titre

D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

POL PAQUIN

INGÉNIEUR DE L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS & MANUFACTURES

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

**TENDANCES DE L'ÉVOLUTION
DES PRODUITS CÉRAMIQUES**

(RÉFÉRENCES 1960 . 1961 . 1962)



Soutenues le 6 Décembre 1962, devant la Commission d'examen

Monsieur le Professeur LAFFITTE : Président

Monsieur le Professeur HOCART : Examinateur

Monsieur le Professeur NICOLAS : Rapporteur

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen : M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	BRELOT	T Calcul diff. et Intégral.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée.	NORMANT	T Chimie Organique.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	BENARD	T Chimie Minérale.
PREVOST	T Chimie organique.	BUVAT	T Botanique (ENS).
WYART	T Minéralo et Cristallog.	DUGUE	T Statistiques Mathématiques.
TEISSIER	T Zoologie.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay).	ULRICH	T Physiologie végétale.
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	MARECHAL	T Optique théor. & appliq.
MONNIER	T Physiologie Générale.	KIRRMANN	T Théories Chimiques.
PIVETEAU	T Paléontologie.	CHADEFAUD	T Botanique.
ROCARD	T Physique (ENS).	Mlle LE BRETON	T Physio. de la nutrition.
CARTAN	T Mathématiques (ENS).	SALEM	T Mathématiques générales.
LAFFITTE	T Chimie générale.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	DEVILLERS	T Anatomie et Histol. Comp.
COULOMB	T Physique du Globe.	EHRESMANN	T Topologie Algébrique.
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN).	FRANÇON	T Physique (SPCN).
CHRETIEN	T Chimie minérale.	GUANGAUD	T Géographie Phys. & Géol. dynamique.
DRACH	T Zoologie.	GODEMENT	T Mathématiques (MPC).
KASTLER	T Physique (ENS).	PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.
EPHROSSI	T Génétique.	ROCH	T Géologie.
RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédim.	SCHATZMAN	T Astrophysique.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB).	TERMIER	T Paléontologie stratig.
LUCAS R.	T Recherches Physiques.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	LENNUIER	T Physique (MGF).
ARNULF	T Optique appliquée.	RIZET	T Génétique.
MORAND	T Physique Enseignement.	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
SOLEILLET	T Physique (PCB).	Mme TONNELAT	T Physique théorique.
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides.	DIXMIER	T Mathématiques (MPC).
DANJON	T Astronomie.	SOUCHAY	T Chimie générale.
PETIT	T Biologie maritime.	AIGRAIN	T Electrotechnique gén.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	BRUSSET	T Chimie systématique.
GALLIEN	T Embryologie.	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
EICHHORN	T Botanique.	Mme CHAIX	T Chimie biologique.
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN).	Mme HUREL-PY	T Biologie végétale (PCB).
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique.	PIAUX	T Chimie (MPC).
THELLIER	T Physique du Globe.	BRUN	T Mécanique théorique des Fluides.
L'HERUTIER	T Biologie Gén. (Orsay).	LEDERER	T Chimie biologique.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).	Mme DUBREIL	T Mathématique (Agrég.).
PONCIN	T Mécanique Générale.	Mme LE LONG	T Mathématiques II (ENS).
DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres.	BELLAIR	T Géologie (SPCN).
QUELET	T Chimie Organique.	COTTE	T Physique électricité.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	DUBOIS J.-E.	T Chimie organique.
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.	LAMOTTE	T Zoologie (ENS).
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay).
JUNG	T Pétrographie.	OLMER	T Energétique générale.
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.	ROUAULT	T Electricité (Orsay).
WIEMANN	T Chimie organique & struc.	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).	BARCHEWITZ	T Chimie Physique.
VASSY	T Physique de l'atmosphère.	BROSSEL	T Physique atomique.
DESTOUCHES	T Théories Physiques.	BUSER	T Physiologie comparée.
AMIEL	T Chimie générale.	CAMUS	T Physiol. Végétale (BMPV).
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.	CASTAING	T Physique II Thermod. (Orsay).
J.-P. MATHIEU	T Physique Optique.	CURIEN	T Minéralo. & Cristallog.
COUTEAUX	T Biologie animale (PCB).	MOYSE	T Physiologie végét. (Orsay).
MAY	T Zoologie (Orsay).	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.	PANNETIER	T Chimie générale.
FELDMANN	T Biologie Végét. marine.	POSSOMPES	T Zoologie.
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).	PULLMANN	T Chimie quantique.
JOST	T Physiologie comparée.	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-activité.
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
SCHARTZ	T Calcul diff. et Intégral.	VILLE	T Econométrie.
CHOUARD	T Physiologie végétale.	WILLEMART	T Chimie (PCB).
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.).	DODE	T Chimie (Orsay).
		FREYMANN	T Recherches Physiques.
		GUINOCHET	T Biol. vég. (SPCN) (Orsay).
		ROLLET	T Chimie minérale.
		Mlle JOSIEN	T Chimie (SPCN).

CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes.	Mlle VEIL	Physiologie Générale.
ARNOULT	T Electronique (Orsay).	LWOFF	T Microbiologie.
CHAPELLE	T Physique (Orsay).	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & Expérim.
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay).	LACOMBE	T Métallurg. des métaux Nucléaires.
DENY	T Mathématiques Génér. (Orsay).	BROCHARD	T Physique (PCB) (Orsay).
GERMAIN	T Mécanique théor. des Fluides.	CABANNES	T Mécanique générale.
LUCAS G.	T Géologie.	LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay).
ALLARD	T Chimie Physique.	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
BERTHELOT	T Phys. des particules Fond.	CAIRE	T Géographie phys. et Géolog. Dynamique.
BRICART	T Météor. et Phys. de l'Atmosphère.	COMOLET	T Mécanique des Fluides.
Mme ALBE- FESSARD	T Psychophysiologie.	CORABCEUF	Physiologie animale (Orsay).
FRIEDEL	T Physique des Solides (Orsay).	DELLOUE	Physique de l'exosphère.
FRANDEL	T (Orsay.)	GORENFLOT	Botanique II (Orsay).
M. JULIA	T Etudes des moléculaires naturelles complexes.	HOUILLOIN	Biologie animale (PCB).
LENDER	T Biologie Anim. (SPCN) (Orsay).	JULLIEN J.	Chimie (SPCN) (Orsay).
MAGAT	T Physico-Chimie des radio-éléments.	MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay).
Mlle QUINTIN	T Electrochimie.	OLIVIER	Anthropologie.
MONOD	T Chimie du métabolisme.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay).
BENOIT	T Physiol. anim. (Orsay).	BLANC-LAPIERRE	T Physique (ENS) (Orsay).
DE POSSEL	T Analyse numérique.	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay).
CHARLOT	T Chimie analytique.	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
LEMEE	T Physiol. Vég. (BMPV) (Orsay).	SAMUEL	T Mathémat. (ENS féminines).
GUERIN	T Chimie (MPC) (Orsay).	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
CHATELET M.	T Chimie (PCB).	THIRY	T Mécanique céleste.
JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay).	ABELES	Physique (SPSCN).
MATTLER	T Physique (SPCN).	AMAT	Physique (PCB).
BERGERARD	T Zoologie (Orsay).	AUBOIN	Géologie.
BERTHEIN	T Electronique (Orsay).	Mme BENOIT- GUEUTAL	Physique Nucl. et radioactivité.
BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments. (Orsay).	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
Mme COUTURE	T Thermodynamique et Méc. Physique.	BRUHAT	T Mathématiques (MPC).
ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du Globe.	BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
FRANC	T Biologie animale (PCB).	CHABBAL	Physique (MGP) (Orsay).
SCHELL	Botanique tropicale (Orsay).	DEHEUVELS	T Mathématique Propée (Orsay).
STOLKOWSKI	T Physiologie végétale.	D'ESPAGNAT	Physique théorique (Orsay).
ACHER	Chimie Biol. (Orsay).	FURON	Géologie (SPCN).
BAUDOIN	Biologie animale (PCB).	Mme GANS	T Génétique.
BEAUMONT	Biologie animale (SPCN).	GENEVES	Biologie végétale (PCB).
BLAMONT	T Géophysique ionosphère.	GUILBERT	Physique (CUS Orléans).
BOURREAU	Botanique.	HUPE	Pétrographie.
CURIE D.	Physique (MGP).	HOLLANDE	Biologie générale.
DURAND-DELGA	T Géologie.	LIONS	T Analyse numérique.
FRÉON	T Chimie organique (Orsay).	MAITTE	Chimie (PCB).
HELLER	T Physiolog. végétale.	MEYER	Physique propédeutique.
TORTRAT	T Calcul des Probabilités.	NICOLAS	Géologie appliquée.
CAULLEUX	Géologie (SPCN).	PANIGEL	Biologie générale.
MAGNAN	T Physique (SPCN).	RAVIER	Pétrographie.
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliq. à la Chimie Théorique et à la Phys. Nucléaire.	ROSEAU	T Mécanique théor. des Fluides.
Mlle FOURCROY	Biologie Végétale (SPCN).	ROUBINE	Electronique.
Mme CHOQUET- BRUHAT	T Mécan. Analytique et mécan. céleste.	SILBER	T Chimie (PCB).
		UEBERSFELD	T Electronique.
		YVON	T Théories Physiques.

Le Secrétaire général :

R. POULLAIN.

A la mémoire
du Président Louis DESMARQUEST.

*Je tiens à remercier tout particulièrement
M^{me} LEVANDOWSKY, Chef du Service de
Documentation de la Société Française de
Céramique - Centre National d'Etudes et
Recherches Céramiques, qui m'a permis de
recueillir et de rassembler les éléments de ce
travail bibliographique, ainsi que M^{me} METE-
LIAN et M^{lle} BRY, Secrétaires, qui, avec
grande gentillesse et compétence, ont réussi,
en un temps record, à rendre présentable le
manuscrit de ce document.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIÈRES

1 - Introduction	1
1-1 Evolution de la céramique	1
1-2 Mise à jour de la définition de la céramique	4
1-3 Etablissement d'une bibliographie	6
1-4 Conditions d'emploi des produits céramiques	6
1-41 Nucléaires	6
1-42 Spatiaux	9
1-43 Electroniques	10
2 - Produits industriels réfractaires lourds	14
3 - Produits industriels réfractaires isolants	16
4 - Ciment et bétons réfractaires	16
5 - Produits réfractaires d'oxydes purs	17
5-1 Monoxydes	17
5-11 Silice	18
5-12 Alumine	18
5-13 Magnésie	20
5-14 Zircon	20
5-15 Oxyde de titane	21
5-16 Oxyde d'uranium	21
5-17 Oxyde de béryllium	21
5-18 Oxyde de thorium	22
5-19 Oxydes de terres rares	23
5-2 Oxydes mixtes	23
6 - Carbures	24
6-1 Carbure de silicium	25
7 - Nitrures	26
7-1 Nitrure de silicium	27
7-2 Nitrure d'aluminium	27
7-3 Nitrure de bore	27
7-4 Nitrure de phosphore	28

8 - Siliciures	28
8-1 Bisiliciure de molybdène	28
8-2 Bisiliciure de tungstène	28
8-3 Siliciures de bore	28
9 - Borures	29
9-1 Borures de silicium	29
9-11 Tétraborure de silicium	29
9-12 Hexaborure de silicium	29
9-2 Borure de zirconium	29
9-3 Borure de titane	30
9-4 Borure de hafnium	30
10 - Sulfures	30
10-1 Sulfure de cadmium	30
10-2 Sulfures et sous-sulfures de Ba, Ce, Th	30
11 - Fluorures	30
11-1 Fluorure de calcium	30
11-2 Fluorure double de calcium et magnésium	31
11-3 Fluorure de magnésium	31
12 - Divers	32
12-1 Sélénitures, tellurures d'uranium	32
12-2 Hydrure de zirconium	32
12-3 Phosphure de bore	32
12-4 Réfractaires de lithium	32
13 - Graphites	32
14 - Cermets	33
15 - Polymères minéraux	35
16 - Whiskers céramiques	36
17 - Autres matériaux composites céramiques	38
18 - Revêtements en céramique sur support par projections aux chalumeaux et émaux réfractaires	39
19 - Modification des produits céramiques sous irradiation	41
20 - Bibliographie	43
21 - Répertoire alphabétique des noms d'auteurs	54

1 - INTRODUCTION

1-1 ÉVOLUTION DE LA CÉRAMIQUE.

Il y a 3.10^4 années, l'homo sapiens du Maglémossien, période du Mésolithique, ouvrait l'âge de la *céramique poreuse* en façonnant les premières poteries. Cette céramique poreuse basée sur des argiles naturelles mises en forme par voie humide et cuites à basse température, inférieure à 1 000 degrés Celsius, a enregistré bien des perfectionnements conduisant de nos jours à des industries clés : briques et tuiles pour le bâtiment, poterie horticole et tuyaux de drainage pour l'agriculture, poterie et faïence pour les utilisations culinaires et les revêtements muraux grâce à une imperméabilisation par les verres que sont les émaux, produits réfractaires résistant maintenant à des températures de l'ordre de 1 800° C servant dans les industries lourdes utilisant elles-mêmes la puissance du feu.

Ces techniques évoluaient peu cependant, passant surtout du plan artisanal au plan industriel, utilisant des matières premières de plus en plus sélectionnées et des pressions de façonnage de plus en plus élevées, réduisant au maximum l'eau de façonnage pour arriver à des fabrications à partir de poudres ne contenant plus que quelques pour cent d'eau. En effet, un des traitements qui revient le plus cher dans les industries céramiques est d'introduire de l'eau dans le mélange des matières premières pour faciliter leur façonnage puis d'éliminer par le séchage cette eau d'addition avant la cuisson qui, elle, chasse l'eau de constitution des matières premières façonnées et séchées en les transformant en céramique proprement dite.

Il y a 3.10^3 années en Chine et 3.10^2 années en Europe (1) s'est ouvert l'âge de la *céramique vitrifiée* dans la masse — le grès — également basée sur des matières premières naturelles mais très sélectionnées, judicieusement mélangées, cuites à des températures nettement plus élevées de l'ordre de 1 400° C. Cette céramique vitrifiée et ses

(1) Les chiffres entre parenthèses indiquent le numéro de la référence correspondante figurant à la bibliographie présentée *in fine* de ce travail.

dérivés : porcelaine, vitreous, stéatite, etc..., aux emplois très diversifiés, débordent les utilisations culinaires pour conquérir les utilisateurs industriels les plus variés : tuyaux de grès, carreaux de grès et céramique sanitaire pour l'industrie du bâtiment, porcelaines et grès pour industries chimiques, porcelaines pour l'électricité et l'électronique.

L'élaboration de ces céramiques a subi des perfectionnements très importants comme la mise au point de céramiques électrofondues utilisées en sidérurgie et hyalurgie, permettant également d'atteindre des températures de l'ordre de $2\,000^{\circ}\text{C}$, tout en résistant aux corrosions physique et chimique les plus variées.

Il y a *3.10^e années*, l'âge de la *céramique frittée* a commencé, céramique basée non plus sur un conglomerat de différentes substances minérales présentant simultanément des phases solide, liquide et gazeuse, mais sur des matières premières très pures, le plus souvent synthétiques, à phase unique (2) ; par ce traitement, étaient obtenus des produits densifiés ayant une réfractarité nettement supérieure aux produits classiques.

Cet âge est le fait non plus des céramistes traditionnels mais des utilisateurs (3) : ingénieurs et chercheurs s'occupant de problèmes tout nouveaux, nécessitant absolument l'utilisation de matériaux ayant des performances encore jamais atteintes ni demandées, tels que : outils de coupe dans l'industrie mécanique, aubes de turbines dans l'aviation, tuyères de fusées des engins, ferrites, semi-conducteurs et radomes dans l'industrie électronique.

Parti des oxydes purs (4), cet âge de la céramique frittée a utilisé bien d'autres corps, tels que : carbures, siliciures, borures, nitrures, sulfures, etc., puis a donné naissance à des matériaux tout à fait nouveaux : les cermets, mélanges frittés des corps précités et de métaux pour chercher à allier la dureté des produits céramiques à la ductilité des métaux.

Déjà il existe, en Angleterre par exemple, des usines pilotes fabriquant ces produits spéciaux, ce qui prouve que la fabrication industrielle commencera dans un avenir très proche (5).

Il y a *3.10^e années*, l'âge des *céramiques nucléaires et spatiales* a commencé, de façon opérationnelle, en mettant au point de nouveaux procédés d'élaboration, entre autres :

— Revêtements par pyrolyse et par projection aux chalumeaux oxy-acétylénique puis à plasma développant des températures de $10\,000$ à $50\,000^{\circ}\text{C}$ (6, 7) et donnant des produits permettant de faire face à des températures de $2\,000$ à $5\,000^{\circ}\text{C}$ pendant des temps actuellement évalués en secondes et minutes mais qui deviendront très rapidement des heures et des jours.

— Réalisation de fibres (8) : les whiskers céramiques permettant d'obtenir des trames et des tissus en céramique, ce qui laisse entrevoir

un jour très proche où seront trouvés des produits céramiques ductiles.

- Enfin, dans un autre ordre d'idées : études de mise au point de polymères minéraux et de cerplast (*) destinés à couvrir la lacune existant entre les températures maxima d'utilisation des plastiques et les températures d'utilisation des produits céramiques.

L'énergie nucléaire commence seulement à entrer dans sa phase industrielle et conduit à des mises au point de matériaux nouveaux dans les domaines les plus divers : barrières poreuses de séparations isotopiques, combustibles, modérateurs, écrans, procédés de conversion directe de la chaleur en électricité exigeant des matériaux aussi bien conducteurs que non conducteurs capables de résister à des températures élevées et à la corrosion chimique : conversions magnéto-hydrodynamique ($3\,500^{\circ}\text{C}$ à $2\,000^{\circ}\text{C}$), thermoionique ($2\,800^{\circ}\text{C}$ à $1\,200^{\circ}\text{C}$) et thermoélectrique ($1\,000^{\circ}\text{C}$ à 0°C).

Il ne faut pas oublier que l'énergie nucléaire qui, industriellement, a commencé à se développer il y a 3.10^0 années en France va prendre une importance croissante sur la production d'énergie électrique jusqu'à atteindre en 1975 l'ordre de grandeur de production d'énergie d'origine hydraulique ou d'origine thermique 5.10^{10} kWh par an contre respectivement $6,7.10^{10}$ et $6,6.10^{10}$ kWh (ces chiffres sont actuellement 0 ; $3,6.10^{10}$; $4,4.10^{10}$ kWh par an) (**).

L'astronautique en est, elle, à ses balbutiements et va se développer certainement plus rapidement que l'aviation (née il y a 6.10^1 années seulement).

A titre d'exemple, il est intéressant de signaler quelques températures auxquelles doivent résister certains objets (8) :

- A $1\,000^{\circ}\text{C}$, les augets de turbines à gaz, les aubes de tuyères et les chambres de combustion des turbo-réacteurs qui ont actuellement à supporter cette température.
- A $1\,100^{\circ}\text{C}$, toutes les pièces du moteur à réaction qui supportent cette température actuellement.
- A $1\,400^{\circ}\text{C}$, les chambres de combustion et les aubes de tuyères de turbo-réacteurs ainsi que les brûleurs et les zones de combustion des stato-réacteurs qui atteignent cette température au moment où

(*) Terme proposé lors d'une séance de brainstorming au Centre National d'Etudes et Recherches Céramiques le 5 mai 1960.

(**) Essais de méthodologie prospective de l'Institut des Hautes Etudes de Défense Nationale, 1959-1960.

le maximum de puissance et de rendement est demandé, ceci pendant un temps compris entre quelques secondes et quelques minutes.

- A $1\,700^{\circ}\text{C}$, les satellites habités et les planeurs à long rayon d'action qui doivent comporter des revêtements capables de supporter une telle température.
- A $2\,800^{\circ}\text{C}$, les moteurs de fusées à propulsion nucléaire qui atteindront cette température dans le cas des échangeurs de chaleur du type utilisant les carburants gazeux ; les moteurs de fusées à carburant solide ont leur durée de fonctionnement limitée actuellement parce que certaines zones critiques sont portées à cette température ; il en est de même des déflecteurs de flamme.
- A $5\,000^{\circ}\text{C}$, les bords d'attaque ou les cônes de nez des véhicules et engins spatiaux lors de leur rentrée dans l'atmosphère terrestre. Cette température doit pouvoir être atteinte pendant des temps allant de quelques secondes à une demi-minute.

C'est donc à une évolution (15) exponentielle des performances des produits céramiques à laquelle nous assistons en ce moment même et qui laisse présager que dans 3.10^1 années sera déjà apparent le prodigieux bouleversement de structure des industries céramiques traditionnelles actuelles. C'est une impulsion irrésistible que leur donneront les utilisateurs nouveaux ou les utilisateurs anciens qui, eux aussi, auront dû transformer totalement leurs techniques de production (*); c'est ce que laisse déjà prévoir l'introduction de la coulée continue et la recherche des processus de réduction directe à l'état solide dans la sidérurgie, l'élaboration de nouveaux métaux dans la métallurgie, métaux qui se substitueront de plus en plus à l'acier : titane, tantale, tungstène par exemple.

1-2 MISE A JOUR ET PROPOSITION D'UNE DÉFINITION DES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES ET DES PRODUITS CÉRAMIQUES.

« Un produit céramique est un produit dont tout d'abord la préparation, et souvent le façonnage, sont effectués à des températures inférieures à 100° , à partir de matières premières en majorité d'origine minérale, et qui acquiert ou acquerra ensuite par fusion ou plus généralement par cuisson à haute température ses caractéristiques et formés essentielles définitives. »

(*) « Rien n'est plus dangereux pour la recherche scientifique que l'idée préconçue à laquelle on veut à tout prix se tenir, même contredite par les faits. » — J.-J. TRILLAT, de l'Académie des Sciences - Pascal mathématicien et physicien - *Institut de France*, n° 19 (1962).

Cette définition s'applique aussi bien aux céramiques traditionnelles qu'aux néocéramiques, monoxydes, oxydes mixtes, carbures, nitrures, borures, etc. ; elle tient compte des possibilités d'ajouts organiques intentionnellement apportés à certaines compositions céramiques pour leur conférer temporairement (car ces ajouts sont détruits lors de la cuisson) certaines propriétés (coulabilité, plasticité, alvéolage, etc.).

Les produits réfractaires électrofondus et les verres sont des produits céramiques particuliers, en ce sens que leur façonnage est effectué après fusion ; ils ne se différencient que par leur structure plus ou moins cristallisée qui leur confère des propriétés très différentes.

En ce qui concerne les liants hydrauliques, leurs formes définitives n'étant pas acquises après cuisson, ils ne peuvent être considérés comme produits céramiques.

Par contre, les ciments réfractaires (coulis, pisés, etc.) sont des matières premières céramiques qui ne deviennent des produits céramiques que lors de leur utilisation, car ils sont alors soumis à un traitement à haute température, leur donnant leurs caractéristiques et formes définitives.

Les métaux émaillés ne peuvent être considérés comme produits céramiques : l'émaillage n'est là qu'un artifice emprunté aux techniques céramiques pour protéger le métal qui est le matériau prépondérant.

En fait, compte tenu du caractère nécessairement général de la définition des produits céramiques, il faut considérer des limites de composition pour différencier métaux et céramiques. Il est évident que nul ne songera à considérer la fonte comme un produit céramique, pourtant la fonte contient, outre le métal, du carbone, matière céramique, et son élaboration peut être comparée à celle du verre.

Si la quantité de matériau non métallique mis en jeu augmente, on arrive aux cermets (9), produits intermédiaires entre céramiques et métaux.

Enfin, la métallurgie des poudres est une technique céramique qui consiste à transformer à haute température la matière d'un objet préalablement mis en forme, sans que les produits métalliques ainsi frittés (bronze poreux par exemple) soient considérés comme des céramiques.

Il n'existe donc pas, dans ce domaine technologique, de frontière absolument définie.

Il convient de noter que la définition indiquée plus haut pour les produits céramiques est trop étroite en ce qui concerne les matières céramiques qui, elles, comprennent évidemment les ciments, mis en œuvre par cuisson d'un mélange de silicates, et le plâtre.

Rappelons, pour conclure, qu'en aucune façon, quelles que soient

la nature de ses constituants et sa technique de mise en œuvre, « un produit ne peut être considéré comme céramique si son élaboration ne comporte pas un traitement thermique à haute température ».

1-3 ÉTABLISSEMENT D'UNE BIBLIOGRAPHIE.

L'inventaire des connaissances actuelles a intérêt à être effectué en partant d'un travail très complet et très détaillé effectué en 1959 : « Récents progrès réalisés dans la fabrication des réfractaires - Emplois nouveaux », par BIÉLER (10). *L'Industrie Céramique*. 1960, reprenant tout ce qui avait été publié d'intéressant dans ce domaine jusqu'en 1959 (300 références).

La présente bibliographie n'a donc été établie que sur des références d'ouvrages et d'articles postérieurs à 1959 (environ 200).

Plusieurs ouvrages importants ont été publiés depuis ce moment :

- *Introduction to Ceramics*, de KINGERY, W.D. (2), 1960.
- *Oxyde Ceramics - "Physical Chemistry and Technology"*, de RYSCHKEWITCH, E. (1), 1960.
- *Special Ceramics*, de POPPER, P. (11), 1960.
- *High Temperature Technology*, de WESTROOK, J.H. (12), 1960.
- *"Les matériaux de construction réfractaires"*, de KONOPICKY, K. (13) édition française, 1961.
- *Progress in Ceramic Science*, de BURKE, J.E. (30), en 2 volumes (1961-1962).
- *Advanced Materials - Refractories fibers. Fibrous Metals. Composites*, de CARROLL - PORCZYNSKY, C.Z. (8), 1962.
- *Science of Ceramics*, édité par STEWART, G. H. (14), 1962.

Il y a également intérêt à signaler le livre *L'Analyse des silicates*, de I.A. VOINOVITCH, J. DEBRAS-GUEDON et J. LOUVRIER (16). Editions Hermann, Paris 1962, qui décrit les meilleures méthodes d'analyses chimiques et physico-chimiques très fines indispensables à mettre en œuvre maintenant. Il faut en effet pouvoir obtenir la garantie de pureté des produits céramiques actuels dont les caractéristiques peuvent être considérablement modifiées à l'usage (surtout dans l'industrie nucléaire) par suite de la présence de quelques p.p.m. d'éléments indésirables.

1-4 CONDITIONS D'EMPLOI ET CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS CÉRAMIQUES NUCLÉAIRES, SPATIAUX ET ÉLECTRONIQUES.

1-41 Produits réfractaires céramiques nucléaires (17).

1-411 Réfractaires métallurgiques.

L'élaboration des métaux utilisés dans l'industrie de l'énergie atomique : uranium, plutonium, thorium et béryllium, nécessite le plus

souvent des produits réfractaires revêtant les creusets et les lingotières et ne risquant pas de contaminer ces métaux (18).

1-412 Réfractaires pour réfrigérants.

Par ailleurs, pour : évacuer les calories du cœur même des piles, refroidir les modérateurs et les éléments fertiles, ce sont le plus souvent des liquides ou des gaz qui sont employés, et, dans certains cas des métaux fondus : sodium, potassium, eutectique de ces éléments, alliages de ceux-ci avec d'autres métaux : zinc, étain, gallium, bismuth. Le système de réfrigération doit donc être constitué de matériaux réfractaires résistant sous pression à la corrosion de ces métaux fondus.

1-413 Réfractaires isolants thermiques.

Lorsque le modérateur est de l'eau lourde, les éléments combustibles en sont séparés par des tubes de force qui doivent être isolés des gaz caloporteurs. Le refroidissement des combustibles par des réfractaires isolants ; ces tubes, très poreux, de faible épaisseur : quelques millimètres, de quelques centimètres de diamètre, ayant des caractéristiques mécaniques convenables, doivent être usinés ou rectifiés avec une précision de l'ordre du centième de millimètre (17).

De plus, des pastilles réfractaires de même modèle que celles du combustible doivent être placées aux extrémités de chaque élément combustible afin de protéger thermiquement la gaine (17). Ces réfractaires doivent être soit denses si la température est relativement faible et les contraintes mécaniques fortes, soit très poreux si les températures sont très élevées et les contraintes mécaniques faibles.

1-414 Combustibles.

Les éléments combustibles doivent posséder dans la mesure du possible les caractéristiques suivantes (19,20) : faible section efficace « d'absorption » des neutrons, résistance mécanique élevée à haute température, faible porosité, grande conductivité thermique, bonne résistance aux chocs thermiques, bonne résistance aux radiations, possibilité de récupération des éléments usagés par traitement chimique, facilités d'usinage et naturellement prix de revient minimum (21).

Ces combustibles sont constitués par des plaquettes ou des cylindres placés dans des gaines afin de leur donner cohésion et de les protéger contre la corrosion des réfrigérants, comme d'éviter la contamination de ces réfrigérants par les produits de fission ; les matériaux de ces gaines (22) ne doivent donc entrer en réaction ni avec le combustible ni avec les réfrigérants aux hautes températures et sans irradiation.

1-415 Modérateurs, réflecteurs, éléments de contrôle, écrans de protection.

Les modérateurs ralentissent les neutrons de fission pour les transformer en neutrons thermiques, afin de faciliter leur capture par les noyaux fissiles (20, 22, 23). Leur masse et leur section de capture doivent être faibles. Généralement, pour faciliter leur empilement ils sont fabriqués sous forme de blocs parallélépipédiques, de grande précision, à base carrée ou hexagonale de préférence (17).

Comme pour les modérateurs, dans les réacteurs à neutrons thermiques, les réflecteurs doivent avoir une masse et une section de capture faibles (22). Par contre, dans les réacteurs à neutrons rapides, il faut des réflecteurs de forte masse pour renvoyer, sans perte d'énergie, les neutrons vers le cœur (23).

Les éléments de contrôle, sous forme de barres, le plus souvent, servent à réguler le régime thermique en agissant sur la densité du flux de neutrons, ils sont constitués par des éléments absorbants généralement contenus par précaution dans une gaine en acier réfractaire (21, 22, 23).

Les écrans de protection (23) servent à arrêter les rayonnements dangereux : rayons X et alpha, neutrons ; les matériaux constitutifs de ces écrans doivent avoir une très forte section efficace.

1-416 Matériaux de structure.

Tous les éléments de structure placés à l'intérieur du réacteur : murets, supports de circulation des fluides de manœuvre des éléments combustibles et des barres de contrôle ne doivent pas gêner la réaction (23). Les céramiques utilisées doivent avoir une faible section de capture de neutrons, elles doivent prendre de plus les caractéristiques suivantes : résistance aux températures d'emploi et à leurs variations, inertie chimique et résistance à l'irradiation sans modification des caractéristiques de résistance mécanique.

1-417 Evacuation des résidus radio-actifs.

Ces résidus doivent être concentrés et fixés de telle sorte que même après lessivage prolongé ils ne puissent céder leur radio-activité (24). Généralement, ces produits sont traités par une montmorillonite, une argile schisteuse ou grésante, de l'attapulgit, avant cuisson ; ils peuvent alors être enfouis sous terre sans risquer de polluer les eaux profondes et de contaminer les rivières et les mers ; actuellement, la méthode la plus efficace consiste à fixer ces résidus dans un verre ou une céramique frittée.

1-418 Modifications des produits céramiques sous irradiation.

Pour ne pas déséquilibrer ce chapitre 1-4, cette importante question a fait l'objet, *in fine*, de cette bibliographie, du chapitre 19.

1-42 Produits réfractaires céramiques spatiaux.

1-421 Enveloppes protectrices (radomes, écrans, irtrans).

Les radomes, enveloppes protectrices des radars équipant les véhicules et engins spatiaux doivent être constitués en un matériau ayant les caractéristiques suivantes (8, 25, 26) : constante diélectrique stable malgré des variations de températures, afin de réduire le plus possible les pertes d'énergie et les déformations des images, très faible porosité, grande résistance à la flexion, faible dilatation thermique et bonne résistance aux chocs thermiques.

Lorsque la longueur d'onde du rayonnement le fait passer dans le domaine du spectre visible puis dans celui de l'infra-rouge, d'autres céramiques transparentes à ces radiations doivent constituer les écrans et irtrans.

1-422 Bords d'attaque des ailes - Cônes de rentrée.

L'échauffement (26) produit par le frottement de l'air sur les bords d'attaque des véhicules hypersoniques et sur les nez des engins lors de leur rentrée dans l'atmosphère (27) conduit à utiliser des matériaux réfractaires résistant (8) à des températures très élevées, aux chocs thermiques, aux tensions dues aux différences de dilatation thermique du matériau et de son support, à l'ionisation, à l'oxydation, à la corrosion, à l'érosion, aux chocs des gouttes de pluie, des cristaux de glace et des micrométéorites.

La technique de l'ablation (érosion endothermique avec libération d'un squelette minéral par exemple de carbone pyrolytique) semble présenter actuellement un plus grand intérêt que la technique précitée du puits de chaleur ; ces deux techniques peuvent d'ailleurs être combinées.

1-423 Chambres de combustion - Tuyères.

Les parois des chambres de combustion et des tuyères doivent pouvoir, pendant leur durée de fonctionnement, qui est actuellement limitée à quelques secondes ou minutes (8, 28), résister à des températures de flammes de plus de 2 500° C, à des variations thermiques importantes et brusques, à la corrosion chimique des comburants et carburants et de leurs produits de combustion tout en supportant de très grandes pressions 2.10⁹ pascals (20 000 kg/cm²) (29, 106).

L'isolation thermique de la structure de l'engin au niveau de la tuyère est assurée par des ciments, des céramiques poreuses ou des mélanges de ces produits.

1-424 Aubes de turbines.

Ces aubes doivent avoir à hautes températures une grande résistance à la traction pour résister aux effets de la force centrifuge, une légère ductilité empêchant la rupture sans permettre la déformation (8).

1-43 Produits céramiques électrotechniques et électroniques (*).

Les céramiques électrotechniques et électroniques doivent actuellement posséder une très grande fiabilité (30, 31, 32); leur fonctionnement doit pouvoir être assuré en service pendant des temps très longs : 2 000 heures pour certaines.

Si la plupart de ces céramiques tendent vers la miniaturisation, par exemple, les tores en ferrite des mémoires de calculateurs électroniques qui ont moins d'un millimètre de diamètre extérieur, moins d'un demi-millimètre de diamètre intérieur et environ un dixième de millimètre d'épaisseur, d'autres de ces céramiques au contraire ont des dimensions qui croissent au point de nécessiter la recherche de nouveaux procédés d'élaboration, par exemple : coiffes de missiles de 2 mètres de haut.

Toutes ces céramiques tendent cependant, depuis quelques années, à utiliser des matières premières de très grande pureté (32).

Elles se classent en quatre grandes catégories :

1° Les céramiques diélectriques (2, 31, 32) servant à réaliser, par exemple, des condensateurs ; elles doivent avoir des constantes diélectriques élevées et stables à des températures de service de 200° (37, 38) sans habillage ; parties de stéatites, des titanates de Mg et de TiO_2 , elles ont évolué par adjonction de ZrO_2 agissant comme stabilisateur. Les recherches ont tendu à augmenter la constante diélectrique en même temps que le coefficient de température pour des températures de service de 200° C sans protection

(*) Exceptionnellement, ce chapitre comportera à la fois les conditions d'emploi et les descriptions des céramiques électrotechniques et électroniques correspondantes car, d'une part ces céramiques n'avaient pas fait dans le passé l'objet de synthèses bibliographiques, et d'autre part ces céramiques sont de compositions très spéciales et très complexes.

et de 800° C avec protection. Les progrès des matériaux d'habillage de ces céramique (plastiques et métaux) n'ayant pas suivi, celles-ci ne sont pas utilisées de façon optimale (31). L'émaillage est actuellement l'habillage le plus résistant.

Une autre voie a été celle de la pérovskite TiO_3Ba , à constante électrique élevée, dont la stabilité a été augmentée par ajouts de SrO et d'oxydes de terres rares (néodyme, samarium) agissant comme fondants vitreux et conférant à ces diélectriques une courbe plate de variation de leur constante diélectrique en fonction de la température entre -50°C et $+100^\circ\text{C}$.

Enfin, l'introduction de Bi ou d'alcalino-terreux dans la pérovskite et le remplacement de Ti par Nb ou Ta a donné des produits dont le frittage s'effectuait parfaitement et dont la formule est $(\text{ABi})_6\text{B}_4\text{O}_{18}$ où A est : Ca, Ba, Sr, et B : Ti, Nb, Ta. On obtient ainsi des constantes diélectriques élevées de l'ordre de 2 000, stables à des températures de service de 200° C.

Enfin, de très hautes constantes diélectriques ont été obtenues avec les céramiques à effet de couche, par réduction de la céramique la transformant en semi-conducteur puis réoxydation des surfaces sur 1 à 5 microns de profondeur et argenture ; on obtient ainsi des capacités élevées : 0,5 microfarad par cm^2 sous 30 volts ou 1 microfarad par cm^2 sous 3 volts.

Il faut également signaler ici la combinaison d'une électrode métallique et d'un électrolyte céramique qui permet d'obtenir un émail sur métal capable de produire de l'énergie électrique lorsqu'il a été activé mécaniquement (45). Cet élément de conversion d'énergie résiste au voisinage de températures élevées, aux vibrations et aux chocs mécaniques et thermiques.

2° Les céramiques isolantes (32, 36) qui ont une très faible constante diélectrique doivent souvent posséder d'autres qualités telles que d'être transparentes aux émissions H.F. et résister à des températures de service de 800° comme dans les coiffes des missiles, les cônes de rentrée des engins et les radomes de véhicules spatiaux hypersoniques ; parties des stéatites, des porcelaines (33), des corindons, elles ont évolué (39) vers les produits frittés à base d'alumine puis, pour diminuer la température de frittage trop élevée de 1 800°, des ajouts ont été effectués : cordiérite, forstérite, wollastonite (35), diopside (33, 34), anorthite, etc., puis ont été utilisés des spinelles $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$. L'étude du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{, MgO, Al}_2\text{O}_3$ a permis de réaliser des liaisons céramiques métaux (Ni, Fe, Co) grâce à l'obtention de courbes de dilatation de ces céramiques très proches de celles de métaux pour des températures allant jusqu'à 700° à 800° C. Il est à noter que la nécessité d'employer des

produits de plus en plus purs, a conduit, par exemple, à obtenir de l'alumine à partir de chlorure d'aluminium purifié par fractionnements et hydrolysé à 600° C, ce qui donne de l'alumine en fumée de 1/100 à 1/200 de micron de grosseur de grain ; les produits obtenus sont rectifiés au 1/100 de millimètre et peuvent avoir 0,25 millimètre d'épaisseur.

3° Les céramiques piézo-électriques qui, entre autres, servent à transformer l'énergie élastique en énergie électrique et réciproquement celle-ci en énergie mécanique (2, 12, 32).

Au départ, ces corps étaient constitués de TiO_3Ba (40) qui, étant difficile à fritter, et supportant mal les surtensions mécaniques, a fait l'objet d'additions de Pb (2, 46) pour abaisser la température de frittage, ce qui a conduit à des corps tels que : $\text{TiO}_3(\text{Ba Pb})$ et $(\text{Ti Zr})\text{O}_3\text{Pb}$, céramiques antiferromagnétiques ayant des coefficients de couplage électromagnétique bien supérieurs à 40 %.

L'incorporation de Nb et de Cr (41, 42, 43) a donné des produits ayant un coefficient de température nul, de fortes impédances, des transformateurs et des filtres. La formule actuelle de ces céramiques est $(\text{Nb Ta})\text{O}_3(\text{K}_2\text{Na}_2)$.

D'autres céramiques agissant non plus comme les piézo-électriques par électro-striction mais par magnéto-striction ont été étudiées et mises au point (44).

4° Les céramiques magnétiques industrialisées sous le nom de ferrites (32, 49) ; ces corps ont des perméabilités magnétiques importantes ; ils servent, entre autres, à fabriquer des aimants permanents, stables, à résistivité électrique élevée. Parties de corps de la classe des spinelles (composés d'oxydes bivalents leur donnant (50) leur moment magnétique et d'oxydes trivalents), ces céramiques magnétiques ont une structure élémentaire, constituée par des empilages de 8 molécules de la forme MT_2O_4 , M étant le métal bivalent : Mg, Mn, Zn, Ba, Ni, Cu ou Co, T étant le métal trivalent : Fe, Al, Cr, etc. (51).

Ils sont mis en forme par moulage sous presse hydraulique puis frittés à 1 200° (52, 53), ce qui leur donne un retrait important de 15 % et usinés par meules diamantées ou par ultra-sons.

Le ferrite isotrope a des propriétés magnétiques identiques dans toutes les directions. On peut lui donner une direction privilégiée d'aimantation par application, lors du façonnage à l'état humide, d'un champ magnétique intense ; il est alors anisotrope (49, 54).

Les ferrites ont une résistivité électrique très élevée ; ils peuvent donc être placés dans des champs magnétiques alternatifs haute

fréquence, l'influence des courants de Foucault étant négligeable, ou placés au contact de conducteurs électriques sans risque de court-circuits.

L'aimantation des ferrites est plus difficile que celle des aimants fondus à cause de la valeur élevée de leur champ coercitif ; il faut produire un champ très intense pour les amener à saturation (14 000 œersteds) mais la caractéristique la plus marquée des ferrites, en raison de la valeur très élevée de leur champ coercitif, est qu'ils peuvent supporter des champs de désaimantation importants sans perdre une quantité appréciable de leur énergie magnétique (54).

Le point de Curie, température à laquelle les ferrites perdent leurs qualités magnétiques, est de 450° C.

Utilisation : radio, télévision, télécommunications, transmetteur d'énergie et magnéto-striction (générateur d'ultra-sons), mémoires dans les machines à calculer et les ensembles électroniques traitant les informations.

On obtient en effet des ferrites doux et des ferrites durs ayant des fréquences d'utilisation allant des basses fréquences (55) : 0,7 mégacycle, aux hautes fréquences : 500 mégacycles, avec des compositions du type $AO BO 3Fe_2O_3$ où A est : Ba, Sr ou Pb et B : Zn ou Co.

D'autres formules (49, 53, 54) à base de MgO, MnO et NiO, CoO donnent des céramiques magnétiques dont la courbe d'hystérésis est redressée et rectangulaire, ce qui permet de les utiliser sous forme de tores miniaturisés dans les mémoires des calculateurs électroniques, leur temps de basculement étant de 0,35 microseconde.

Les ferrites hyperfréquence à base d'oxydes trivalents d'yttrium et de gadolinium ont, de plus, une grande stabilité à des températures variant dans des domaines de 40° C ; ils peuvent fonctionner aussi bien à 600 mégacycles que vers les basses fréquences.

Enfin, des ferrites à base d'oxyde de lithium et de zinc permettent d'améliorer le coefficient de couplage gyromagnétique.

Il est intéressant de signaler, d'une façon générale, les études entraînées par l'utilisation des céramiques à haute température et sous vide pour obtenir des joints étanches, ainsi que l'utilisation de la métallisation des céramiques (47) permettant, entre autres, d'imprimer des circuits conducteurs (48) sur des céramiques et de réaliser des miniaturisations de plus en plus nécessaires dans les recherches spatiales.

2 - PRODUITS INDUSTRIELS RÉFRACTAIRES LOURDS

2-1 RÉFRACTAIRES TRADITIONNELS AMÉLIORÉS (13, 56, 57, 58, 59, 60).

2-11 Fours à coke.

Dans les fours à coke, les briques de silice même très perfectionnées, c'est-à-dire complètement transformées, à faible teneur en alumine et à basse perméabilité, tendent à être remplacées par les briques à haute teneur en alumine, de 90 à 99 % qui ont des conductivités thermiques beaucoup plus élevées (13, 58, 59).

2-12 Cowpers.

La température du vent s'élevant de plus en plus, les matériaux de constitution des cowpers doivent pouvoir résister mécaniquement au fluage à des températures de plus en plus élevées ; ces matériaux doivent, de plus, avoir une capacité calorifique, donc une densité apparente élevée.

Dans un proche avenir, les ruchages seront vraisemblablement constitués par des produits à haute teneur en alumine ou par des produits composites : carbure de silicium-silice ou par une modification complète du principe des cowpers en constituant les ruchages par des empilages de billes d'alumine (13, 59, 60).

2-13 Hauts-fourneaux.

Les nouvelles conditions de fonctionnement des hauts fourneaux (61) :

- augmentation du pourcentage des agglomérés dans la charge, d'où augmentation de température et introduction d'impuretés métalliques néfastes (Zn, Na, K),
- augmentation de plus en plus importante d'hydrocarbures, d'où suppression des garnissages,
- marches de plus en plus acides, d'où augmentation de la teneur en alcalins des laitiers.

Ce sont des produits à très haute teneur en alumine qui sont actuellement recherchés pour résoudre ces problèmes : briques de corindon, de sillimanite, de sillimanite à corindon, de cyanite et d'andalousite, de gibbsite, diaspore ou boehmite, de mullite synthétique ; ces produits ont de très faibles proportions de phase vitreuse, ce qui leur donne une haute réfractarité, un meilleur comportement à l'affaissement sous charge et au fluage.

Pour obtenir une meilleure résistance à l'oxyde de carbone, les produits précités doivent posséder une perméabilité très faible afin d'empêcher la diffusion de l'oxyde de carbone et être peu souillés par les différents catalyseurs secondaires de la dissociation du CO ; ceci conduit à la fabrication de produits à porosité très faible ou nulle, en particulier par frittage.

2-14 Convertisseurs (59, 60).

Le développement des convertisseurs à oxygène pur a été très rapide. Le procédé Kaldo semble appelé à un grand développement ; ce type d'appareil soumet les revêtements à des contraintes considérables : vitesse de rotation de l'appareil un tour en 2 secondes avec une charge de 120 tonnes de métal liquide à une température de surface de l'ordre de 1 800°.

Les revêtements actuels en dolomie tendent à être remplacés par des revêtements en magnésie-dolomie, en dolomie-chaux et même en chaux surfritée ou électrofondue.

2-15 Fours Martin (59, 60).

L'augmentation des températures de fonctionnement dans cet appareil s'est traduite par le remplacement des briques de silice par des briques basiques : briques de chrome-magnésie qui sont stables à 1 800° C, briques basiques composites du type Veitsch.

2-16 Fours électriques.

Les briques de silice Zircon (62) plus denses et résistant mieux au fluage que les briques de silice et ayant une plus grande stabilité de volume ont tendance à les remplacer pour emplois au-dessus de 1 700° C. Les produits à haute teneur en alumine ont également tendance à remplacer les produits de silice ou la dolomie dans les poches d'aciérie (63). Des briques de gibbsite donnent d'excellents résultats, bien qu'ayant une porosité de l'ordre de 20 %.

2-2 RÉFRACTAIRES ÉLECTROFONDUS.

Il est à noter que les produits électrofondus sont de plus en plus utilisés en sidérurgie comme ils le sont en hyalurgie (64).

Produits réfractaires alumineux : Corhart Standard qui est de la bauxite électrofondue contenant de la mullite ; Magmalox, produit

amélioré du Standard ; Zac à base de corindon et de zircon ; 1681, produit amélioré du Zac ; FC 101 ; Ziralite à base de zircon ; Mono-frax constitué de cristaux d'alumine pure alpha et bêta.

Produits réfractaires basiques : Corhart 104 à base de magnésie et de chromite (avec très faible proportion de SiO_2 à l'état d'olivine).

Les produits réfractaires électrofondus alumineux sont surtout employés en hyalurgie (65, 66). L'excellence de ces produits est reconnue dans le monde entier puisque les Russes n'ont pas hésité à fabriquer des produits analogues : BAKOR-33 (67).

Les produits électrofondus basiques sont très avantageusement utilisés dans les murs avant et arrière et dans les piliers des fours Martin, dans les voûtes de fours Martin (surtout en association avec d'autres produits basiques ou avec les produits composites du type Veitsch), dans le revêtement des fours électriques où ils compensent l'usure irrégulière du garnissage provoquée par le déséquilibre des phases (65, 66). Pour renforcer le bec des convertisseurs à oxygène LD, le Corhart 104 est utilisé en remplacement de la dolomie goudronnée, limitant de plus les projections d'acier à l'extérieur du convertisseur.

3 — PRODUITS INDUSTRIELS RÉFRACTAIRES ISOLANTS

Ces produits ont maintenant envahi le marché des produits isolants à haute température (10, 13, 68).

Dans le domaine de la sidérurgie, les blocs isolants pour température élevée sont fabriqués à partir de cordiérite (69), vermiculite (70), giobertite (71), laine minérale, perlite (70), etc.

Presque tous les oxydes ont été essayés, en commençant par les produits purs à base d'alumine (72), de zircon (13).

Les produits allégés sont obtenus par cuisson, après incorporation de produits combustibles (73) ou d'agents chimiques moussants (74), par agglomération avec des liants à froid ou à chaud ou par frittage des produits réfractaires dispersés par courant gazeux (75).

A noter l'utilisation de la balle de riz (76) comme moyen d'obtention d'une silice d'origine végétale, très répandue dans le monde entier et encore très peu utilisée.

4 — CEMENTS ET BÉTONS RÉFRACTAIRES

Des ciments et bétons réfractaires (77, 78) peuvent être préparés en liant par l'aluminate de calcium pur, le Secar 250 (79), les ciments

à base de BaO (80, 81) et de SrO, les phosphates d'aluminium (10), différents produits réfractaires en grains ou en sphérules fondues : silice, alumine, zircone, magnésie, chrome-magnésie, etc. (10).

Ces produits donnent des bétons faisant prise à froid (82) ou à chaud, *in situ*, dans les garnissages monolithiques qu'ils permettent seuls d'effectuer lorsque ces garnissages ne doivent pas comporter de joints ou sont de formes trop compliquées pour pouvoir être réalisés en éléments réfractaires préfabriqués (83).

5 – PRODUITS RÉFRACTAIRES D'OXYDES PURS

La plupart des produits réfractaires d'oxydes initialement obtenus par coulage en barbotine sont maintenant réalisés par frittage (1, 2, 12, 84).

Cette technique a fait l'objet d'une abondante littérature (84, 85, 86, 87, 88, 89) concernant l'aptitude que possèdent toutes les structures ioniques et métalliques à se consolider par autodiffusion aux joints des grains qui se comportent alors comme des pièges à vacances.

Cette diffusion est facilitée par la présence de défauts de structure : déficience en anions ou cations ou par ajouts d'oxydes formant avec l'oxyde principal des solutions solides provoquant des vacances dans le réseau. L'influence de la granulométrie est très importante dans l'application de cette technique comme celle de la pression et de la température.

Lorsque les grains sont fortement comprimés les uns contre les autres par pressage normal ou isostatique, chauffés à des températures élevées atteignant généralement 80 % de leur température de fusion, cette technique permet d'obtenir des produits ayant une densité proche de la densité théorique.

5-1 MONOXYDES.

Les travaux sur les céramiques à base d'oxydes purs (1, 2, 12) ont commencé avec un groupe de substances connues et facilement accessibles : alumine, magnésie, oxyde de béryllium, zircone, mais le domaine s'étend très rapidement et comprend maintenant les oxydes rares et radio-actifs : oxyde d'hafnium, oxyde d'uranium, oxyde de thorium et certains composés du groupe des spinelles comprenant les ferrites.

Tous ces oxydes ont une résistance mécanique et une réfractarité élevées, une bonne résistance chimique et une densité relativement faible.

Ils sont en conséquence difficiles à usiner et fragiles.

Quelques caractéristiques concernant les oxydes céramiques peuvent être résumées (90) dans le tableau ci-contre :

5-11 Silice.

Les bords d'attaque des ailes de certains véhicules supersoniques ont été réalisés en silice fondue coulée en barbotine (91), dont la dilatation pratiquement nulle confère aux pièces une très forte résistance aux chocs thermiques.

Ces bords d'attaque devraient pouvoir supporter de façon permanente une température de l'ordre de $1\,650^{\circ}$ mais, avec la silice fondue (92, 93, 94), cette température ne peut être maintenue que pendant 5 à 10 minutes.

Ce matériau résiste à une température permanente de l'ordre de $1\,100^{\circ}$ à $1\,550^{\circ}$ (95) bien que la dévitrification de ce matériau soit vraisemblable au-dessus de $1\,100^{\circ}$ et qu'un fonctionnement répété ne soit pas à recommander. Les dépenses de fabrication d'un tel bord d'attaque permettraient facilement de le changer après chaque mission de l'engin.

La silice vitreuse granuleuse utilisée dans les tuyères de fusées ou pour réaliser les cônes de rentrée des engins dans l'atmosphère a permis des utilisations à des températures s'élevant très rapidement à $2\,700^{\circ}$ pendant quelques secondes (96, 97).

5-12 Alumine (1, 2, 12, 90).

L'alumine frittée polycristalline (98, 99), obtenue à partir d'une poudre très fine, ne contient pas de pores, elle est pratiquement transparente tout en résistant, sans déformation, à des températures de $1\,980^{\circ}\text{C}$.

L'alumine frittée est utilisée dans beaucoup de cas pour la fabrication des outils de coupe (10, 90).

Elle sert à réaliser des barrières poreuses pour séparation isotopique de U 235 et U 238 et pour fabriquer des gaines de combustibles nucléaires. Pour mémoire, les monocristaux d'alumine servent à la fabrication des lasers.

Une autre application importante des produits de céramique d'alumine concerne les isolants électriques, des bougies d'allumage, des moteurs à combustion interne (90).

Parmi les diverses applications chimiques les produits céramiques en alumine frittée, il convient de mentionner par exemple la fabrication de creusets pour la fusion des métaux de pureté élevée et des alliages (1).

Caractéristiques des oxydes céramiques

FORMULE CHIMIQUE	ALUMINE	OXYDE BÉRYLLIUM	MAGNÉSIE	THORINE	BIOXYDE DE TITANE	OXYDE URANIUM	ZIRCON
	Al_2O_3	BeO	MgO	ThO_2	TiO_2	UO_2	ZrO_2
Forme cristalline	hexagonale	hexagonale	cubique	cubique	quadratique	cubique	cubique
Point de fusion	2 050	2 550	2 800	3 300	1 840	2 700	2 700
Poids spécifique	3,96	3,01	3,6	10,0	4,26	10,9	5,4
Chaleur spécifique en cal/° C/g	0,2	0,5	0,27	0,06	0,18	0,06	0,10
Conductivité thermique à la température ord. (cal/° C/cm/sec.)	0,07	0,63	0,10	0,03	0,015	0,02	0,006
Coefficient de dilatation thermique (cm/cm/° C $\times 10^{-6}$)	7,3	8,0	13	9,7	7,5	9	10
Microdureté (kg/mm ²)	3 000	1 500	400	800	500	700	900
Prix de la matière première (NF $\times$ kg)	2,5	225	3	125	3,75	375	10

L'alumine est utilisée comme matériau d'enveloppe de valve ou comme fenêtres de klystrons ou autres dispositifs à haute fréquence dans lesquels doivent être bannis tous les produits contenant des pores.

Les premiers radomes en céramique étaient obtenus par coulage d'alumine en suspension ou par pressage hydrostatique d'une suspension d'alumine sur un noyau (1).

5-13 Magnésie (1, 12, 101).

MgO présente une forte dilatation thermique, raison pour laquelle sa résistance aux chocs thermiques (102) n'est qu'assez médiocre, malgré sa bonne conductibilité thermique.

Depuis quelque temps la magnésie pure frittée suscite de plus en plus d'intérêt. Par suite de son caractère basique, elle résiste en effet beaucoup mieux que Al_2O_3 par exemple aux produits basiques fondus, à PbO et aux sels de Pb. Le produit calciné à haute température n'est pas sensible à l'influence de l'humidité, contrairement à ce qui se passe avec CaO par exemple (101).

Pour la fusion de certains métaux extrêmement purs, en particulier pour celle de l'uranium et du thorium non souillés, de même que pour la fusion du fer et de ses alliages, les creusets de MgO sont supérieurs aux autres.

MgO possède un point de fusion élevé ($2\,800^\circ\text{C}$) — les creusets fortement frittés peuvent en tous cas être portés pendant un temps bref à $2\,409^\circ$. Suffisamment pure, la magnésie constitue encore aux hautes températures un bon isolant électrique.

En outre, elle est un excellent conducteur calorifique.

Il est certainement rentable de chercher des méthodes (103, 104, 105) qui permettent une bonne mise en œuvre de la magnésie, à l'aide d'une technique simple, en vue d'obtenir un produit fritté (101).

5-14 Zircone (1, 2, 12, 90).

Si la zircone est intéressante pour sa haute réfractarité et sa résistance mécanique relativement (100) élevée, elle est très intéressante en ce qui concerne sa stabilité chimique ; lorsqu'elle est stabilisée (101, 102, 103), elle est pratiquement la seule matière en céramique d'oxydes dans laquelle le titane métallique extrêmement agressif peut être fondu sans contamination.

La zircone frittée est un semi-conducteur à basse température (95). Elle est un bon isolant mais elle devient un bon conducteur de l'électricité aux températures élevées. Les résistances en zircone peuvent être utilisées dans les fours électriques pour le chauffage à haute température dans l'air libre à $2\,300^\circ\text{C}$ (90). (Au début de ce siècle, avant

l'invention de l'ampoule incandescente à filament de tungstène, on a utilisé un semi-conducteur composé d'oxyde de zirconium et d'oxyde d'yttrium comme résistance électrique à haute température émettant de la lumière incandescente) (1).

5-15 Oxyde de titane (1, 2, 12, 83).

L'oxyde de titane (105, 106) qui n'a ni réfractarité spectaculaire ni une résistance mécanique, ni une résistance chimique élevées, possède une constante diélectrique extrêmement forte qui dépasse de loin celle de tous les autres oxydes.

Quelques composés binaires (du type de la pérovskite) BaTiO_3 et PbTiO_3 possèdent des constantes diélectriques plusieurs centaines de fois supérieures à celles des oxydes stables à haute température (31, 32).

Des titanates cuits ou des mélanges de bioxyde de titane et de zircon sont utilisés comme résistances dans beaucoup d'appareils électriques. Il est à noter qu'en raison de sa constante diélectrique élevée, TiO_2 a un indice de réfraction très élevé, dépassant celui du diamant (31).

5-16 Oxyde d'uranium (1, 10, 108, 109).

L'oxyde d'uranium a une mauvaise résistance aux chocs thermiques du fait de sa faible conductivité thermique (107). C'est pourquoi, en le mélangeant à 20 % d'oxyde de béryllium et en frittant à $1\,600^\circ$, on obtient un corps formé de cristaux mixtes $\text{UO}_2 \cdot \text{BeO}$ ayant une conductivité thermique double de celle de l'oxyde d'uranium. ThO_2 peut être utilisé également au lieu de BeO .

UO_2 comme UC et UC_2 est le combustible nucléaire (17), l'élément fertile, le plus fréquemment utilisé avec l'oxyde et le carbure de plutonium. (L'utilisation de l'oxyde de thorium n'est pas actuellement envisagée en France, à grande échelle.) Il peut être enrichi en U 235. Il est entre autres utilisé sous forme de pastilles ou de plaquettes par frittage dans l'hydrogène à $1\,700^\circ \text{C}$ après mise en forme par compression à froid. La granulométrie a une très grande importance, pouvant varier de 0,2 micron pour les produits à forte densification jusqu'à 200 microns.

5-17 Oxyde de béryllium (1, 10, 115).

L'oxyde de béryllium présente une relation inhabituelle entre sa conductivité thermique et sa conductivité électrique (1, 115). La conductivité thermique dépasse de loin celle de tous les silicates et

produits céramiques et même celle de beaucoup de métaux, n'étant inférieure qu'à celle des meilleurs métaux conducteurs de la chaleur : argent, or et cuivre et en même temps la conductivité électrique de l'oxyde de béryllium est inférieure à celle de la plupart des isolants en céramiques d'oxydes alors que, d'une façon habituelle, ces deux caractéristiques sont proportionnelles.

L'oxyde de béryllium fritté est donc très intéressant à utiliser dans les moteurs de fusées (116).

Des essais comparatifs dans des tuyères de propulseurs de fusées ont donné, pour l'oxyde de béryllium, les résultats suivants :

Densité apparente (en cm^3) : 2,6 à 2,9.

Température de fusion observée (en $^{\circ}\text{C}$) : 2 530.

Comme il est chimiquement stable au contact des métaux à haute température, des creusets en oxyde de béryllium fritté peuvent être avantageusement utilisés pour la fusion de métaux de pureté élevée ; la contamination du métal par la matière du creuset est ainsi limitée, à condition bien entendu que la phase fondue soit protégée contre l'oxydation par fusion dans le vide ou en atmosphère contrôlée. Il est en particulier utilisé dans l'élaboration de l'uranium (17).

Le frittage de BeO a fait l'objet de quelques publications (117, 118, 119).

Des objets en BeO peuvent être façonnés sous des formes très compliquées, particulièrement par pressage à froid, pressage à chaud, pressage isostatique, étirage ou coulage en barbotine (10).

Ayant une faible section de capture, BeO est un modérateur avantageux dans les piles atomiques.

L'adjonction à BeO de carbure de bore, CB_4 , permet de fabriquer des écrans protecteurs dans les réacteurs.

5-18 Oxyde de thorium (1, 84, 90).

La thorine surpasse tous les oxydes purs et leurs combinaisons du point de vue de la température de fusion puisqu'elle fond à $3\,300^{\circ}$ (1). Seul le carbone et le tungstène et quelques composés comme le carbure de zirconium, le carbure de tantale, possèdent des points de fusion plus élevés.

Chimiquement, c'est l'oxyde le plus stable. La thorine frittée est la seule matière céramique permettant de fondre le thorium métallique sans contamination. L'inconvénient de l'oxyde de thorium est son coefficient de dilatation thermique élevé et sa conductivité thermique faible, ce qui le rend très sensible aux chocs thermiques (84).

Pour abaisser la température de frittage de ThO_2 , des ajouts inférieurs à 1 % de CaO ou de CaF_2 donnent d'excellents résultats sinon la densification est très lente.

5-19 Oxydes des terres rares (1, 84, 90).

En raison de leur section efficace d'absorption pour les neutrons thermiques, les oxydes de terres rares (121, 122, 123) : oxyde d'euporium, oxyde de samarium et oxyde de gadolinium conviennent très bien aux éléments d'absorption, et par suite de leur poids moléculaire élevé, également à la fabrication de gaines spéciales lorsque, pour des raisons de place et de poids, on a besoin de parois minces comme dans le cas d'installations mobiles.

Pour des raisons d'économie les études entreprises en vue de développer les matériaux céramiques à base de terres rares sont, pour l'instant, effectuées avec de l'oxyde de lanthane (124) qui est meilleur marché et qui ressemble chimiquement à l'oxyde de gadolinium lequel, par la suite, doit le remplacer.

La fabrication de creusets par frittage d'oxyde de cérium (125) ou par vaporisation des oxydes de lanthane, néodyme et yttrium a été étudiée (126).

L'oxyde de cérium sert, par ailleurs, pour le polissage des verres d'optique et des miroirs (127).

5-2 OXYDES MIXTES.

Ont déjà été cités aux chapitres précédents : 5-13 : ZrO_2 , Y_2O_3 ; 5-14 : BaTiO_2 et PbTiO_2 ainsi que TiO_2 , ZrO_2 ; 5-15 : UO_2 BeO ; 5-17 : ThO_2 CaO .

Parmi les matériaux céramiques de poids spécifique élevé, capteurs de rayonnements gamma, on peut citer les oxydes de plomb additionnés de zircone, de silicate de zirconium et d'oxyde de fer qui, par frittage, donnent des corps compacts ayant une résistance mécanique satisfaisante (128).

En frittant l'oxyde de plomb avec des minéraux de terres rares : monazite, basténite, de prix de revient meilleurs que le gadolinium, l'euporium et le samarium, on a des matériaux d'un poids spécifique de 6 qui possèdent, en plus d'un pouvoir élevé d'absorption des rayons gamma, une section efficace de capture des neutrons thermiques d'un ordre de 10^3 barns ; ils résistent à $1\,000^\circ$ (128).

Des oxydes mixtes de terres rares, servant de matériaux absorbants, ont été mis au point, tels que : $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et CdWO_4 .

Le premier est le plus avantageux s'il est obtenu par frittage des oxydes de tantale et de cadmium à 900°C (129).

Les céramiques mixtes d'oxyde de dysprosium avec des oxydes de cérium, niobium, uranium et zirconium ont été étudiés (130) ainsi que les propriétés réfractaires de chrysobéryl obtenu par synthèse à partir d'alumine et de l'oxyde de béryllium (131).

Les pâtes d'oxydes réfractaires mixtes pour la fabrication des creusets de fusion des métaux rares sont préparées (132).

6 - CARBURES

Les carbures, comme les nitrures, les borures et les siliciures (11, 12) qui seront évoqués ultérieurement, ont un mécanisme de frittage analogue à celui des métaux ; ils ont d'ailleurs des caractères métalliques et en particulier une grande dureté résultant de leur structure ; ils peuvent supporter, en atmosphère réductrice, des températures de 2 200° C à 2 500° C.

Le frittage de ces produits (133) par ajout de métal ne se fait pas comme celui des oxydes sans présence de phase liquide, mais grâce à la production d'un eutectique produit au contact des grains, par l'ajout du liant métallique qui est chassé par une cuisson prolongée sous vide. Les creusets obtenus par frittage de ces produits ont été examinés en vue de leur emploi pour la fusion de Sn, Bi, Pb, Cd.

Des essais comparatifs dans des tuyères de propulseurs de fusées (134) ont donné, pour des carbures, suivant les traitements qui leur ont été apportés, les densités apparentes et les températures de fusion en ° C suivantes :

	DENSITÉ apparente	TEMPÉRATURE de fusion observée
Carbure de hafnium	10,5	4 025
Carbure de tantale (2 sources)	10,5 - 12,6	4 025
Carbure de zirconium (2 sources)	5,9 - 6,0	3 520
Carbure de titane recristallisé (2 sources)	2,4 - 2,5	2 310 (se décompose)
Carbure de silicium à densité élevée	2,95	2 310 (se décompose)
Carbure de silicium - nitrure de silicium	2,6	2 310 (se décompose)
Carbure de bore	2,5	2 420

Le carbure de bore fritté (Be_2C) est un produit qui permet de réaliser des écrans réfractaires absorbant bien les neutrons (10).

Le carbure d'uranium UC ainsi que les carbures de titane (136), de tungstène, de tantale (136) et de niobium ont été fabriqués ; ils peuvent servir d'ajouts à d'autres carbures ou aux cermets.

6-1 CARBURE DE SILICIUM (11).

Le carbure de silicium est un excellent semi-conducteur pour hautes températures (137).

Dans le domaine spatial, le carbure de silicium a donné de bons résultats par rapport à d'autres matériaux ayant fait l'objet d'essais systématiques exploités par une machine IBM 704 quant aux cônes de rentrée dans l'atmosphère d'engins hypersoniques propulsés pendant 3 à 10 minutes, ayant des vitesses de 6 000 à 30 000 km/h à des altitudes de 30 000 m à 170 000 m ; pendant la montée, ils peuvent atteindre une température de 1 100° C avec des variations de température de 16° par seconde et, pendant la descente planée durant 30 à 120 minutes, ils peuvent atteindre une température de 2 500° C avec des variations de température de 5° C à la seconde (137, 139). Il est entendu que ces engins doivent pouvoir être réutilisables pour effectuer 50 à 100 missions et fonctionner de 25 à 200 heures. Des propulseurs de fusées sont construits, utilisant un mélange d'oxygène et d'hydrogène comme carburant et dans lesquels doit se développer une température de combustion d'environ 2 500° C pendant 265 secondes avec une pression de $1,4 \cdot 10^6$ pascals (14 kg/cm²). C'est le carbure de silicium recristallisé à gros grains qui a donné les meilleurs résultats en résistant pendant 107 secondes.

Le carbure de silicium est utilisé comme élément constitutif des réacteurs nucléaires à haute température (138). Il a été préconisé comme réfractaire dans les fours de réduction de l'oxyde de fer et le traitement du gaz naturel (145).

Le carbure de silicium exempt de liant, très dense, possède une résistance mécanique dix fois supérieure à celle des carbures de silicium commerciaux ordinaires généralement liés au nitrure de silicium (140, 141). Il est préparé en chauffant des produits densifiés de poudre de carbure de silicium et de graphite dans de la vapeur de silicium sans utilisation de frittage sous charge. Ce carbure de silicium est fabriqué à l'échelle de l'usine pilote par la B.C.R.A. (5).

Le carbure de silicium très dense et très pur peut être obtenu par pyrolyse des vapeurs de trichlorosilane de méthyle sur du graphite chauffé ou de l'alumine. Ce revêtement donne une bonne protection contre l'oxydation chimique.

Le carbure de silicium ne peut être densifié (141) que par formation de carbure de silicium *in situ*. Cette opération peut s'effectuer

par frittage sous pression, le produit à obtenir étant constitué d'un mélange de carbure de silicium-alpha et de carbone chauffé dans des vapeurs de silicium.

Le carbone forme du carbure de silicium-bêta qui lie les grains de carbure de silicium. Le carbone peut être ajouté sous forme de goudron ou par imprégnation de résine de furfural. Un tel carbure de silicium est très supérieur au carbure de silicium contenant un liant (142). Il a des performances proches de celles du carbure de silicium fritté sous charge. Il constitue un matériau exceptionnel pour emploi à des températures très élevées car il possède un module de rupture élevé et une résistance excellente au fluage, à l'oxydation, à la corrosion et à l'abrasion. Il a une conductivité thermique très élevée et une dilatation thermique moyenne qui devrait lui conférer une résistance élevée aux chocs thermiques, bien que son module d'élasticité soit très important (5, 11).

7 - NITRURES

Le chalumeau à plasma permet d'effectuer des synthèses d'intérêt économique certain comme celles de certains composés réfractaires : carbures, nitrures, borures. Le nitrure de titane (TiN) et le nitrure de Mg (MgN) sont préparés en injectant dans un plasma d'azote une suspension dans l'azote du métal en poudre ; le nitrure est recueilli sur un doigt réfrigéré situé en aval du plasma (190).

7-1 NITRURE DE SILICIUM (11, 146, 148).

C'est un isolant électrique très dur et très résistant, ayant une résistance aux chocs thermiques élevée, apte à être usiné à des tolérances dimensionnelles précises (147). Il est façonné à l'état fritté sous pression et rendu opérationnel par une cuisson finale au cours de laquelle il subit une modification de dimensions inférieure à 0,1 %. Ce nitrure de silicium est fabriqué à l'échelle de l'usine pilote par la B.C.R.A. (5).

Un nitrure de silicium micro-poreux peut être obtenu en chauffant dans l'azote des produits densifiés de poudre de silicium pressée, étirée ou coulée en barbotine (146).

Bien que le nitrure de silicium pur ne puisse pas être entièrement fritté sous charge, cette technique peut être utilisée seule en additionnant de l'oxyde de magnésium, ce qui permet d'obtenir un produit présentant toutes les caractéristiques souhaitées pour fabriquer des aubes de turbines (147).

Le nitrure de silicium est utilisé pour fabriquer des porte-objets destinés à supporter des éprouvettes pendant l'irradiation effectuée dans les réacteurs nucléaires. Il supporte mieux les contraintes thermiques que les porte-objets en alumine, en acier ou en graphite (146).

Des essais comparatifs dans des tuyères de propulseurs de fusées ont donné, pour le nitrure de silicium, suivant les traitements qui lui ont été apportés :

Densité apparente : 2,5.

Température de fusion observée (en ° C) : 1 870.

7-11 Oxynitrure de silicium.

Ce corps est obtenu en chauffant du silicium dans de l'oxygène et de l'azote ou en chauffant des mélanges de silicium et de silice dans de l'azote. Sa formule est Si_2ON_2 et il semble donner un produit réfractaire intéressant (5).

7-2 NITRURE D'ALUMINIUM (11, 12).

Ce produit possède des propriétés analogues à celles du nitrure de silicium mais il peut être utilisé à des températures plus élevées (5).

Ce produit, à l'état très dense et très pur, peut faire l'objet d'un dépôt pyrolytique sur du graphite chauffé.

C'est le seul nitrure qui ne soit pas attaqué par l'aluminium fondu (10, 149).

Le nitrure d'aluminium, ayant une résistivité électrique élevée, constitue un bon isolant électrique jusqu'à 1 500° C.

7-3 NITRURE DE BORE (11, 12).

Ce nitrure a une faible densité et une grande résistivité électrique à haute température ; il convient, comme la plupart des nitrures, à la fusion de la majorité des métaux ainsi que pour fondre la silice mais il réagit avec le carbone à 2 000° C (150).

Le nitrure de bore a une facilité d'usinage exceptionnelle pour un produit céramique. Pressé à chaud et usiné, le nitrure de bore permet de fabriquer des pièces de forme compliquée (151, 152). Il est actuellement fabriqué en plusieurs qualités à l'échelle de l'usine pilote par la B.C.R.A. (5).

Ce produit, qui a à peu près la même structure cristalline que le graphite et qui a un faible coefficient de frottement, s'est révélé utile en tant que lubrifiant solide ou matériau de support (150).

Le nitrure de bore constitue un exemple de la similitude de structure des composés contenant des liaisons B-N et ceux contenant des

liaisons C-C. C'est ainsi que l'analogue du benzène : le borazol $B_2N_3H_6$ permet d'obtenir des dépôts pyrolytiques de nitrure de bore sur des graphites analogues aux dépôts de graphite pyrolytique à partir du benzène. Ceci donne une combinaison idéale d'un corps conducteur et d'un corps isolant électrique pour hautes températures (153).

7-4 NITRURES DE PHOSPHORE.

Ces corps résistant aux hautes températures sont évoqués au chapitre 1-5.

8 - SILICIURES

8-1 BISILICIURE DE MOLYBDÈNE ($MoSi_2$).

Ce matériau contenant 36,8 % en poids de silicium possède un coefficient de dilatation similaire à celui de l'alumine, jusqu'à 1 000° (11, 12).

Il présente une résistance exceptionnelle à l'oxydation à haute température (1 700° C) en même temps qu'une résistance mécanique considérable. Il peut servir à fabriquer des matériaux utilisés dans les turbines à gaz fonctionnant à haute température.

De plus, des éléments chauffants constitués de cermets à base de silicium métal et de bisiliciure de molybdène sont utilisés lorsqu'il s'agit d'obtenir des températures allant jusqu'à 1 700° dans l'air. Ils ont l'inconvénient d'avoir une faible résistivité électrique et une fragilité très grande à température ordinaire (superkanthal).

Le bisiliciure de molybdène fritté sous charge avec de l'alumine permet de constituer des pièces de connexions électriques permettant de maintenir un vide élevé et de conserver leurs propriétés mécaniques jusqu'à 1 000° C (10).

8-2 BISILICIURE DE TUNGSTÈNE (11).

Comme le bisiliciure de molybdène, ce réfractaire résiste à l'oxydation jusqu'à 1 700° C et, comme lui, est surtout utilisé dans la fabrication des cermets.

8-3 SILICIURES DE BORE (11).

Voir Borures de silicium (§ 91).

9 - BORURES

Des essais comparatifs dans des tuyères de propulseurs de fusées ont donné pour des borures (134), suivant les traitements qui leur ont été apportés, les densités apparentes et les températures de fusion en ° C suivantes :

	TEMPÉRATURE de fusion observée	DENSITÉ apparente
Borure de zirconium (2 sources)	2 970	5,5 - 6,8
Borure de zirconium - carbure de bore	2 365	3,0
Borure de titane (2 sources)	2 860	3,9 - 4,2
Borure de titane - carbure de bore	2 365	3,0

9-1 BORURES DE SILICIUM.

9-11 Tétraborure de silicium.

Un nouveau matériau réfractaire obtenu par réaction entre la silice et le bore dans l'air est constitué de SiO_2 libre et de SiB_4 dispersé dans la matrice de borosilicate (154).

Ce matériau est stable à l'air à des températures dépassant 1 550°, il présente un faible poids spécifique et une excellente résistance aux chocs thermiques.

Ses propriétés électriques le désignent pour des applications dans le domaine des semi-conducteurs et des hautes fréquences.

9-12 Hexaborure de silicium (11, 12).

B_6Si a une teneur de 70 % en bore, ce qui conduit à utiliser ce matériau dans les applications nucléaires (154). Il peut être fritté à l'air à 1 100° après mise en forme à froid sous pression de $14 \cdot 10^5$ pascals. La pièce peut alors être usinée puis cuite à 1 370° dans l'air.

L'hexaborure de silicium résiste bien à l'oxydation.

9-2 BORURE DE ZIRCONIUM (11, 12).

Il est utilisé dans la réalisation de tuyères de fusées où il donne d'excellents résultats mais légèrement inférieurs au carbure de silicium recristallisé.

Le borure de zirconium, comme le borure de hafnium, ayant des substances très capturantes, peuvent être utilisés dans les piles atomiques fonctionnant à haute température dans des barres de contrôle :

les borures sont frittés ou dispersés dans une matrice métallique et, par précaution, sont contenus dans une gaine en acier réfractaire (17).

9-3 BORURE DE TITANE (156).

Un procédé spécial utilisé pour la réduction des oxydes de bore et de titane donne un borure qui a été employé pour la fabrication de pièces de grande dimension.

Ce matériau a une grande résistance à l'écrasement, une résistance à l'oxydation et une inertie chimique vis-à-vis des scories et des métaux non ferreux fondus.

9-4 BORURE DE HAFNIUM.

Le borocarbure de hafnium a été préparé en injectant simultanément dans le chalumeau un borure et un carbure de hafnium (190).

10 – SULFURES

10-1 SULFURE DE CADMIUM (11, 12).

Les monocristaux de sulfure de cadmium peuvent être rendus très sensibles. Des couches pressées de sulfure de cadmium peuvent être utilisées comme photorésistances qui ont l'avantage, par rapport aux photocellules à gaz, de pouvoir être reliées directement à un relais sans emploi d'amplificateurs ou de thyratrons.

10-2 SULFURES ET SOUS-SULFURES DE BARYUM, CÉRIUM ET THORIUM.

Ces sulfures, mais surtout leurs sous-sulfures qui ne réagissent pratiquement pas jusqu'à 1 800° C avec la plupart des métaux et résistent mieux à la carburation que les oxydes correspondants, servent à réaliser des creusets de fusion pour le béryllium, le fer, le titane, le magnésium, le cérium, l'uranium et le thorium (17).

II – FLUORURES

11-1 FLUORURE DE CALCIUM.

Le fluorure de calcium présente l'intérêt de n'être pas attaqué par l'uranium fondu. La fluorine est utilisée pour fabriquer des creusets servant à l'élaboration de l'uranium par calciothermie (17).

Par ailleurs, le fluorure de calcium peut servir à fabriquer des produits poreux de grande dimension par damage, des produits denses par pressage et des produits sans aucune porosité par coulage en barbotine contenant des électrolytes permettant une forte concentration en fluorure de calcium (HCl est le meilleur défloculant) (158).

Le frittage du fluorure de calcium s'effectue à 950° (157). En frittant le fluorure de calcium on obtient un produit blanc, translucide (159). Le fluorure de calcium résiste très mal aux chocs thermiques, d'autant que sa conductibilité thermique est elle-même très faible.

11-2 FLUORURE DOUBLE DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM.

Un nouveau type de céramique a été obtenu par l'utilisation de l'eutectique CaF_2 MgF_2 (14).

La fabrication de ce fluorure double est effectuée par fusion, coulage et refroidissement contrôlés, les performances obtenues étant fonction de la rapidité de refroidissement.

Ces produits ont des résistances mécaniques très nettement supérieures à celles des fluorures obtenus par pressage et frittage.

Les résistances aux chocs thermiques et à la corrosion chimique sont considérablement améliorées.

Le même procédé de fabrication permet d'obtenir un revêtement de UF_4 sur du graphite ; avec ce produit à haute performance, on peut faire des moules et des mouffles.

11-3 FLUORURE DE MAGNÉSIUM.

Les éléments optiques nouveaux transmettant dans les régions du visible et de l'infrarouge du spectre électromagnétique sont obtenus par frittage à chaud de produits inorganiques polycristallins, tels que le fluorure de magnésium par exemple (160).

Le corps solide homogène préparé par compression d'une poudre de F_2Mg (160), sous une pression mécanique élevée, à température élevée et sous vide, a des propriétés mécaniques comparables à celle du crown glass ; il est inerte chimiquement (162) et stable au-delà de 800°. Il possède des propriétés diélectriques supérieures à celles du quartz.

Grâce à l'ensemble remarquable de ces propriétés le nouvel élément optique à base de fluorure de magnésium est utilisé actuellement pour la fabrication des fenêtres transmettant l'infrarouge dans les engins téléguidés, les projectiles, les satellites et les autres dispositifs analogues (160).

Le fluorure de magnésium est utilisé en recouvrement de creusets en magnésie servant à l'élaboration de l'uranium par magnésiothermie.

12 - AUTRES PRODUITS CÉRAMIQUES - DIVERS

12-1 SÉLÉNIURES, TELLURURES D'URANIUM.

Les sélénures et tellures d'uranium ont fait l'objet récemment de recherches relatives à la production directe d'énergie électrique à partir de phénomènes de fission (163).

12-2 HYDRURES DE ZIRCONIUM.

Les hydrures métalliques stables sont utilisables comme ralentisseurs dans les réacteurs fonctionnant à haute température par les métaux alcalins. En particulier, l'hydrure de zirconium a une action plus efficace que celle de l'eau. Il est obtenu par frittage sous pression en atmosphère inerte (164).

12-3 PHOSPHURE DE BORE.

Ce produit à faible poids atomique des composés semi-conducteurs est intéressant en tant que matériau thermoélectrique susceptible d'être employé à des températures élevées (5).

12-4 RÉFRACTAIRES DE LITHIUM.

Le Lithafrax, constitué d'alumino-silicates de lithium, a une dilatation très faible et permet, suivant la porosité obtenue, de résister à des chocs thermiques brusques passant de $1\,100^{\circ}\text{C}$ à -200°C (10).

Certaines céramiques faisant partie du système $\text{SiO}_2\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ ont une dilatation thermique linéaire négative. La technologie de la fabrication des pâtes de silicoaluminate de lithium de compositions variées a été mise au point (165).

13 - GRAPHITE (12)

Le graphite est l'un des matériaux les plus utilisés : son champ d'application couvre toute la technologie moderne y compris les domaines spatial et nucléaire.

Ce matériau possède en effet un certain nombre de propriétés intéressantes : bonne conductivité électrique, coefficient de frottement réduit, remarquable résistance à la corrosion et enfin une conductivité thermique exceptionnelle, pour laquelle il vient après le cuivre et l'aluminium, mais bien avant l'acier et le plomb.

Toutefois l'emploi du graphite en atmosphère oxydante est limité car il commence à s'oxyder à 450°. De nombreux travaux (12) effectués pour pallier ce défaut peuvent être rangés dans deux catégories :

- les techniques d'imprégnation "in situ" qui consistent à incorporer des retardants d'oxydation, tels que l'acide phosphorique, en cours de fabrication. Il est également possible d'imprégner le matériau fabriqué ;
- les techniques de revêtement soit par projection de dépôt à l'aide d'un chalumeau à plasma (voir chapitre 18), soit par application d'un dépôt par vaporisation (166).

Le graphite pyrolytique (167), obtenu grâce à cette dernière méthode, constitue un matériau moderne particulièrement intéressant.

Le graphite pyrolytique (168), forme polycristalline du graphite, est préparé par décomposition du méthane qui forme sur le support de graphite chauffé un dépôt d'une épaisseur voulue.

Il est caractérisé par une forte anisotropie due à la tendance des cristaux élémentaires à s'aligner de telle sorte que leur axe C soit perpendiculaire à la surface de dépôt.

Les propriétés telles que la conductivité thermique, la résistivité électrique, ont des valeurs très basses ou très élevées suivant la direction dans laquelle elles sont mesurées par rapport au plan de dépôt.

Le graphite pyrolytique conserve ses propriétés jusqu'à des températures de l'ordre de 3 000° C.

14 - CERMETS (1, 9, 169, 170)

L'idée d'associer d'une part la ductilité et la résistance aux chocs thermiques des métaux et d'autre part la résistance à l'oxydation et au fluage à hautes températures des produits céramiques précités, a conduit à réaliser des cermets, composés hétérogènes d'une phase métallique et d'au moins une phase céramique (d'abord oxyde puis carbures, nitrures, siliciures et borures) (9, 170).

Les procédés de façonnage sont variés : coulage, filage, compression à froid suivie de cuisson ou de frittage sous charge, à chaud, ainsi que cela a déjà été exposé en tête du chapitre 6 des carbures. Le frittage soudant des cermets est basé sur la présence d'un eutectique aux joints

des grains des céramiques et des métaux. L'aluminothermie est aussi utilisée (172) ainsi que l'imprégnation (171).

D'autres procédés de fabrication des cermets sont proposés :

- soit application d'une couche céramique sur le métal par projection au chalumeau,
- soit projection de couches alternées de métal fondu et de céramique sur un disque tournant rapidement, puis ces couches sont comprimées (176).

Les cermets à base de carbure de titane et de nickel, chrome et nickel, chrome, molybdène pressés à chaud ont été les plus utilisés pour fabriquer des aubes de turbo-réacteurs (173, 174).

Lorsque le pourcentage de la phase métallique est supérieur à 65 % le cermet peut être usiné normalement ; lorsqu'elle est inférieure à 50 % l'usinage peut être réalisé par étincelles puis par outils diamantés, ce qui limite leur utilisation en mécanique de précision.

Le borure de manganèse lié au silicium a donné des cermets satisfaisants (170).

Le borure de chrome substitué au carbure de titane donne des cermets utilisables à 1150° mais, pour obtenir des cermets plus ductiles, la température d'utilisation est abaissée par exemple dans les cermets à base d'aluminures de zirconium, de titane et de nickel.

Les cermets alumine-chrome et/ou molybdène et/ou cobalt ont une dureté supérieure à celle du chrome (175).

En combinant BeO avec du béryllium métallique (90), on obtient un cermet ayant des performances très intéressantes puisque ce matériau peut être utilisé pendant un temps très court à des températures dépassant de loin la température de fusion du béryllium métallique sans aucune détérioration visible du corps, ni perte de métal.

On fabrique également des cermets à gradient consistant en une pièce faite de métal pur à une extrémité et dont la teneur en oxyde croît pour arriver à l'oxyde pur à l'autre extrémité.

Ces produits sont intéressants pour les vols cosmiques, les missiles, les cônes de nez d'engins, les tuyères de fusées (90).

Les inconvénients de UO_2 : conductibilité thermique mauvaise, grande sensibilité aux chocs thermiques, ont conduit à étudier un cermet UO_2 Mo (177) qui améliore considérablement les qualités mécaniques des éprouvettes de UO_2 soumises à un flux de neutrons. Le molybdène peut être incorporé de 3 % à 50 % permettant dans ce dernier cas d'obtenir une conductivité similaire à celle du métal.

Un cermet U - UC a également été mis au point comme combustible nucléaire.

Un cermet SIC-Mo a une résistance à la rupture de 3.10^8 pascals ($3\,000\text{ kg/cm}^2$) à la température ambiante mais à $1\,000^\circ\text{C}$ sa résistance s'élève à 5.10^8 pascals ($5\,000\text{ kg/cm}^2$).

Par ailleurs, l'analogie entre les composés contenant d'une part des liaisons B-N et d'autre part des liaisons C-C a permis de penser qu'une famille de polymères minéraux basés sur les nitrures pourrait être formée, donnant des produits à stabilité thermique plus élevée que celle des polymères organiques (5).

15 - POLYMÈRES MINÉRAUX

Le système phosphonitrilique basé sur des chaînes d'atomes de phosphore et d'azote alternées permet d'obtenir des polymères dont les très grandes molécules sont constituées d'atomes reliés par des liaisons homopolaires (11).

Ces systèmes donnent un caoutchouc PNCl_2 et des composés tels que l'oxynitrure de phosphore PNO, le nitrure de phosphore P_3N_5 qui résistent bien aux hautes températures. Les structures de ce corps résident dans des chaînes d'atomes de phosphore et d'azote (comme les chaînes d'atomes de Si et de O dans les silicates) alternées avec d'autres groupes attachés à ces chaînes par les valences résiduelles du phosphore.

Comme dans le cas des silicates, ces systèmes de chaînes peuvent être chargés ioniquement et des cations peuvent alors leur être combinés.

Comme les liaisons entre les atomes de phosphore et d'azote dans ces chaînes phosphonitriliques sont de caractère covalent, on peut s'attendre à ce qu'elles forment des matériaux électriquement isolants. Si l'on pouvait obtenir des chaînes linéaires sans liaisons transversales les matériaux résultant seraient flexibles et auraient des propriétés analogues à celles des matières plastiques organiques.

Dans ces polymères, ce qui est important à obtenir c'est la protection de la liaison P-N contre l'attaque hydrolytique si les produits obtenus avec ces polymères doivent être utilisés dans des atmosphères normales (11).

Il est finalement à noter que ces polymères basés sur le système phosphonitrilique sont facilement formés et stables jusqu'à 400°C en l'absence d'air.

16 - WHISKERS CÉRAMIQUES

16-1 WHISKERS CÉRAMIQUES (8).

Les premières fibres étaient en graphite pyrolytique permettant de réaliser des feutres, des tresses et des tissus (10). Puis furent réalisés des whiskers en alumine, en silice et en zircone (8, 178), en verre silico-alumineux (181).

Ces fibres monocristallines d'oxydes possèdent une résistance mécanique très supérieure à celle de beaucoup de métaux ordinaires. Elles sont plusieurs centaines de fois plus résistantes que les cristaux en masse, et leur résistance mécanique proche des limites théoriques de la cohésion atomique, est attribuée à leur très faible diamètre qui ne laisse pas de place à des défauts dans le réseau cristallin permettant à des plans d'atomes de glisser les uns sur les autres. Des whiskers de TiO_2 (8), bore (170), magnésie (180) ont été formés qui ont donné des performances très intéressantes (8).

Des fibres monocristallines de BeO peuvent être obtenues sous forme de filaments extrêmement minces dont le diamètre peut être inférieur à 1 micron et d'une longueur de 2 à 3 cm (90). Les propriétés de ces fibres sont extraordinaires, leur résistance à la traction augmente inversement proportionnellement au diamètre de la fibre ; à la température ordinaire, les fibres de 2 microns de diamètre ont une résistance à la traction de 2.10^{10} pascals ($200\,000\text{ kg/cm}^2$) nettement supérieure à celle de l'acier.

Ces fibres seront utilisées pour armaturer d'autres matériaux (90). Ceci semble en contradiction avec la fragilité normale des oxydes céramiques mais cette fragilité et cette ductilité ne sont que relatives et varient considérablement en fonction de la température et des conditions d'application des charges.

16-2 WHISKERS CÉRAMIQUES COMPOSITES (8, 178).

Il est certain que dans les dix prochaines années les fibres réfractaires figureront en bonne place dans le domaine des matières plastiques armées et des matériaux d'isolation thermique résistant aux hautes températures auxquelles sont soumis les fusées et engins spatiaux, les avions à réaction supersonique, de nombreux types d'engins de guerre et les réacteurs nucléaires refroidis au gaz, les échangeurs tubulaires de chaleur, les chaudières et les turbines.

L'avenir dans le domaine des fusées et des engins spatiaux semble réservé à des matériaux à base de fibres réfractaires qui, grâce à leur légèreté combinée à leur réfractarité, permettent d'augmenter les charges utiles et les champs d'action des véhicules et engins spatiaux.

En choisissant les résines et le type des fibres d'armature, on obtient des matériaux qui ont des performances nettement supérieures aux métaux. C'est ainsi que le tableau ci-après peut être établi (8).

MATÉRIAU	POIDS spé- cifique	RÉSISTANCE à la traction (température ordinaire 1.10^8 pascals (en 1 000 kg/cm ²))	POINT DE FUSION observé
Zirconium, recuit	6,65	3	1 846° C
Titane	4,6	6,6	1 724° C
Fer forgé	7,7	3,4	1 510° C
Aciers inoxydables (coulés), recuits	7,78	6,7	1 454° C
Cuivre, recuit	8,92	2,2	1 071° C
Fibres de Fiberfrax (alumine-silice)	2,73	12,6	> 1 760° C
Amiante chrysotile	2,4	14	fond à 1 521° C
Fibres de quartz	2,2	9,1	(Point de ramollis- sement 1 149° C)
Verre E	2,5	21	(Point de ramollis- sement 871° C)

Pour résister aux températures de combustion continue des fusées qui oscillent entre 2 760° et 3 870° C et au frottement sur le revêtement extérieur causé par l'air des strato-réacteurs produisant des températures pouvant atteindre quelque 13 900° C (25 000° Fahrenheit) lors de la rentrée dans l'atmosphère, ce sont les plastiques armés de fibres réfractaires qui résistent le mieux, retardant au maximum la rupture structurelle, pendant les quelques secondes ou les quelques minutes d'utilisation actuelle des engins à ces hautes températures.

C'est ainsi que le temps de destruction complète d'un revêtement plastique phénolique à haute teneur en silice ("Refrasil") à 2 842° C, est de 180 secondes pour des épaisseurs du revêtement de l'ordre de 21 mm, alors que pour un revêtement en acier de 25 mm le temps de destruction est de 80 secondes dans les mêmes conditions d'emploi.

17 — AUTRES MATÉRIAUX COMPOSITES CÉRAMIQUES

Ont déjà été cités, entre autres, aux chapitres :

5-16 : BeO - C - B_4 .

5-17 : ThO_2 - CaF_2 .

6-1 : le carbure de silicium pyrolytique sur du graphite ou de l'alumine.

7-2 : le nitrure d'aluminium pyrolytique sur du graphite.

7-3 : le nitrure de bore pyrolytique sur du graphite.

11-1 : le revêtement de UF_4 sur du graphite.

L'alumine frittée recouverte extérieurement de graphite permet de fabriquer des creusets réutilisables une centaine de fois pour la fusion rapide des métaux (10).

La thorine armée de fibres de molybdène et de niobium permet de réaliser des objets résistant plus longtemps aux chocs thermiques (40).

Des revêtements céramiques peuvent être appliqués sur différents supports tels que : graphite, tungstène, molybdène, niobium, tantale (8), conférant à ces matériaux une très grande résistance à la corrosion à haute température. C'est ainsi que F_2Ca , F_2Mg , Al_2O_3 , CaO , ThO_2 , ZrO_2 stabilisée servent à recouvrir des creusets de graphite dans lesquels est coulé l'uranium après son élaboration et sa nouvelle fusion sous vide (7).

Les composés de ces mélanges sont extrêmement variables, consistant en un mélange d'oxydes de métaux réfractaires placés dans des armatures en métal déployé, dans des garnissages métalliques ou dans des nids d'abeilles brasés sur le métal de la structure.

On a même fait des nids d'abeilles en papier ou en cire qui sont détruits à l'utilisation mais permettent d'obtenir une couche de revêtement céramique résistant aux chocs thermiques.

Une nouvelle méthode de revêtement de métal par une céramique a été décrite (182) ; il s'agit d'un procédé par voie électrostatique analogue à celui des revêtements et impressions sur papier apparus récemment.

La céramique sous forme de poudre en suspension dans un courant d'air est chargée électriquement puis déposée sur le support métallique.

18 — REVÊTEMENTS CÉRAMIQUES SUR SUPPORTS PAR PROJECTIONS AUX CHALUMEAUX ET ÉMAUX RÉFRACTAIRES

Les chalumeaux à plasma (8, 190, 191) permettent d'effectuer des recouvrements céramiques et réfractaires sur les supports les plus divers. Les revêtements peuvent être refroidis en même temps qu'ils se déposent par des jets d'anhydride carbonique (183). Tout matériau (184) qui ne se décompose pas en-dessous de son point de fusion peut être ainsi projeté, donnant des revêtements d'excellentes résistance mécanique, réfractarité, résistance à l'érosion et à la corrosion (185, 186, 187).

Des essais comparatifs dans des tuyères de propulseurs de fusées ont donné, pour des revêtements en céramique sur support, suivant l'oxyde utilisé, les températures de fusion observées suivantes évaluées en ° C :

Alumine sur acier inoxydable : 2 035.

Zircone stabilisée sur acier inoxydable : 2 530.

REVÊTEMENTS PROTECTEURS DES MÉTAUX ET PRODUITS RÉFRACTAIRES.

Pour qu'un revêtement soit efficace, il faut :

- qu'il empêche ou ralentisse suffisamment l'oxydation et qu'il ne diffuse pas trop dans le métal de base à haute température,
- qu'il soit stable et adhérent,
- qu'il puisse se reformer dans le cas d'une rupture accidentelle de continuité.

Protection du molybdène.

Revêtements récents à base d'oxydes paraissant très prometteurs. Ils seraient supérieurs au silicium pur et au silicium-niobium.

Protection du tantale.

Revêtements à base de cermets. Des cermets Cr-ZrO_2 et Cr-ZrB_2 ont protégé efficacement le tantale pendant 6 à 20 minutes dans des flammes à 2 050° C. Des résultats similaires ont été obtenus avec le molybdène et le tungstène revêtus de ces cermets. Les revêtements d'oxyde d'alumine se sont révélés insuffisamment efficaces.

Protection du tungstène.

Revêtements à base d'oxydes. Il semble que les revêtements à base d'oxydes réfractaires projetés dans un chalumeau à plasma protègent efficacement le tungstène. La thorine par exemple protège le tungstène pendant 20 minutes à 2 200° C mais sous un vide de 20 Torr.

Protection du graphite.

Les couches protectrices appliquées par projection au chalumeau à plasma de siliciure de bore permettent d'utiliser le matériau dans des conditions sévères oxydantes jusqu'à 1 000° pendant plusieurs heures (188). Des essais de projection d'hexaborure de silicium sont également en cours (188).

REVÊTEMENTS PROTECTEURS DIVERS ET ÉMAUX RÉFRACTAIRES.

La projection d'alumine ou d'oxydes mixtes Al_2O_3 - MnO_2 - CaO au chalumeau oxyacétylénique ou à plasma sur un noyau métallique préalablement brasqué permet d'obtenir une forme de radome qui est rendue étanche par cuisson ultérieure (10).

L'oxyde de gadolinium projeté sur des plaques en acier réfractaire permet de constituer des écrans protecteurs contre les flux de neutrons dans certaines expériences de neutronique effectuées à 1 000° C (17).

L'oxyde de dysprosium (17), projeté sur du nickel ou sur des céramiques, sert à réaliser des détecteurs nécessaires aux expériences neutroniques à hautes températures.

Un traitement thermique favorise la cristallisation et l'adhérence au support métallique des produits de remplissage élaborés et façonnés comme des verres seuls ou en combinaison avec des oxydes réfractaires donnant ainsi des revêtements résistant à l'oxydation, à la corrosion, ayant une dilatation presque nulle et absorbant sans dégâts les chocs thermiques (189).

Après son élaboration, l'uranium est refondu sous vide et coulé dans des lingotières en acier qui peuvent être protégées, entre autres, par des émaux à base de CaO - ZrO_2 - MgO en vue d'obtenir des lingots d'uranium de dimensions précises (17).

Les revêtements de métaux par des émaux réfractaires donnent des parois de tuyères et des aubes de turbines de turbo-réacteurs résistant à l'oxydation et suffisamment ductiles pour résister aux chocs et aux vibrations (10).

Dans les réacteurs, les émaux réfractaires, peu absorbants pour neutrons, servent à protéger les parties en acier inoxydable soumises à des températures trop élevées pour qu'elles restent inertes.

19 – MODIFICATION DES PRODUITS CÉRAMIQUES SOUS IRRADIATION

Il existe relativement peu de renseignements sur le comportement de la majorité des céramiques réfractaires, non combustibles, vis-à-vis de l'irradiation dans un flux de neutrons d'une pile (30, 192, 193, 194).

Les effets de l'irradiation sur les paramètres cristallins et les caractéristiques mécaniques d'un certain nombre de produits céramiques ont été étudiés en fonction du flux de neutrons et de la température d'irradiation.

Les modifications produites par irradiation peuvent aboutir, dans certains cas, à un changement de phase, accompagné d'une variation de la densité du produit. C'est ainsi que le quartz irradié se transforme en silice amorphe, avec un changement de densité de 17 % ; la cristobalite coulée en barbotine donne également par irradiation une matière amorphe (195), la zircone pure ou contenant des impuretés acquiert une structure cubique avec changement de densité de 7 % environ (192).

Dans d'autres cas, l'altération produite par le flux de neutrons se traduit par une déformation anisotrope des cristallites qui provoque l'apparition de tensions entre les grains constituant le matériau dense. Ce phénomène est à l'origine de la fragilisation et de la décohésion. Il peut provoquer la destruction des matières soumises à l'irradiation, bien que dans le cas de céramiques d'oxydes, d'importance primordiale dans le réacteur, tel que l'oxyde de béryllium (196, 197, 198, 199), cette destruction ne se produise que pour des doses de neutrons rapides intégrés très élevées. Il apparaît, en règle générale, que les propriétés mécaniques et les caractéristiques des céramiques réfractaires, et tout particulièrement des oxydes céramiques, sont relativement peu affectées par l'irradiation, dans le cas de doses pouvant atteindre 10^{21} n.v.t. des températures d'irradiation inférieures à 100° C.

La conductibilité thermique des oxydes d'aluminium, béryllium, magnésium diminue sous l'effet de l'irradiation ; les densités de ces oxydes subissent des diminutions très peu sensibles, à l'exception de la silice fondue dont la densité croît fortement (192). Pour l'oxyde de béryllium, sous l'effet de l'irradiation, sa résistance à l'écrasement croît de 9 %, ainsi d'ailleurs que la résistance à la rupture (192). Les essais de résistance à l'écrasement des pastilles de magnésie frittée montrent que l'irradiation produit une augmentation de la résistance à la compression (197, 199).

Aujourd'hui la température des piles en fonctionnement n'est pas suffisamment élevée pour que l'utilisation des céramiques réfractaires, non combustibles, dans les réacteurs soit très développée (200).

Toutefois ces céramiques sont déjà utilisées comme isolant thermique des bouchons des éléments combustibles. Elles pourront former l'isolement thermique des tubes de force des prochains réacteurs. Quant à l'oxyde de béryllium, il constitue actuellement les réflecteurs de Proserpine et de Triton.

Demain, quand la température des piles sera de plus en plus élevée, les divers emplois des céramiques comme modérateur, isolant thermique, etc., prendront une extension considérable. C'est ainsi que la pile Rhapsodie, dont le démarrage est prévu en 1965, emploiera certainement des céramiques comme isolant thermique devant subir une température de 550° C.

Pour les applications futures les réfractaires non combustibles devront subir des irradiations à des températures s'échelonnant entre 350 et 1 200°. Le programme en cours d'application (200) dans les piles piscines du C.E.A. comprend des irradiations de diverses céramiques aux températures suivantes :

600 - 800°	dans Triton,
1 000°	dans Mélusine,
1 200°	dans Siloë.

A l'étranger il est prévu de soumettre des céramiques à l'irradiation entre 600° - 1 050° jusqu'à des doses de 10^{22} neutrons rapides par cm^2 .

Il est intéressant de souligner que les exigences des utilisateurs des céramiques réfractaires dans les réacteurs nucléaires ont provoqué un vif essor dans le domaine de la recherche et de la mise au point de nouveaux matériaux céramiques répondant à des conditions thermiques et neutroniques bien déterminées.

Dans l'avenir cette tendance ne peut que s'accroître.

A la fin de ce travail, cette dernière remarque rappelle que l'homme est à la veille de quitter sa terre natale pour des périples sidéraux au cours desquels il devra se protéger des rayonnements mortels pour lui qui sillonnent les espaces interstellaires ; les céramiques lui apporteront peut-être des solutions pour résoudre ce problème.

Octobre-Novembre 1962.

20 - BIBLIOGRAPHIE

- 1) Oxide ceramics - Physical chemistry and technology.
 RYSHKEWITCH, E.
 1 volume, 472 p., éd. Academic Press - New York - (1960).
 (Mise à jour de l'édition allemande de 1948.)
- 2) Introduction to ceramics.
 KINGERY, W.D.
 1 volume, 780 p., éd. John Wiley & Sons - New York - (1960).
- 3) Future of ceramic materials.
 RILEY, M.W.
Materials in Design Engineering, 33 p., Sept. (1961).
- 4) Are ceramics in industry outdated?
 ASTBURY, N.F.
Ceramics, **13**, n° 157, pp. 11-16, mars (1962).
Ceramics, **13**, n° 158, pp. 18-24, avril (1962).
- 5) Annual report 1961.
 BRITISH CERAMIC RESEARCH ASSOCIATION.
 1 fascicule, 79 p., Londres.
- 6) Plasmas and controlled fusion.
 ROSE, D.J. et CLARK.
 1 volume, 462 p., éd. John Wiley & Sons - New York - (1961).
- 7) Electrochemical aspects of plasmas.
 MANELLA, G.G.
Battelle Techn. Rev., **10**, n° 3, pp. 3-6, mars (1961).
- 8) Advanced materials.
 Refractory fibres, fibrous metals, composites.
 CARROLL-PORCZYNSKI, C.Z.
 1 volume, 286 p., éd. Astex Publ. Co. - Guildford - (1962).
- 9) Cermets.
 TINKLEPAUGH, J.R. et CRANDALL, W.D.
 1 volume, 239 p., éd. Reinh. Publ. Co. - New York - (1960).
- 10) Récents progrès réalisés dans la fabrication des réfractaires - Emplois nouveaux.
 BIÉLER, G.
 1 fascicule, 15 p., éd. « Industrie Céramique » - Paris - (1960)
 (300 références bibliographiques arrêtées à 1959).
- 11) Special ceramics.
 Proceedings of a symposium held at the British Ceramic Research Association.
 POPPER, P.
 1 volume, 370 p., éd. Heywood & Co., - Londres - (1960).
- 12) High temperature technology.
 (*Proceedings of an International Symposium.*)
 1 volume, 348 p., éd. Mac Graw Hill - Londres - (1960).
 WESTROOK, J.H.
- 13) Les matériaux de construction réfractaires.
 KONOPICKY, K.
 1 volume, 550 p., éd. Soc. Edit. Scient. et Techn., - Paris - (1961).
- 14) Science of ceramics - Proceedings of the Oxford Symposium 1961 (B.C.S.).
 STEWART, G.H.
 1^{er} volume, 334 p., éd. Academic Press, - Londres - (1962).
- 15) L'évolution des industries céramiques.
 BAUDRAN, A.
 Conférence présentée au Centre de Perfectionnement Technique, le 8-11-62
 à Paris.
- 16) L'analyse des silicates.
 VOINOVITCH, I., DEBRAS-GUEDON, J., LOUVRIER, J.
 1 volume, 510 pages, éd. Hermann - Paris - (1962).

- 17) Les réfractaires dans l'industrie nucléaire.
ELSTON, J.
L'Industrie Céramique, n° 518, p. 116-117, avril (1960).
- 18) Refractories for uranium reduction.
ARENBERG, C.A., BOQUIST, C.W., MAGOTEAUX, O.R.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 5, pp. 304-308, mai (1961).
- 19) 99 problèmes technologiques posés par le combustible nucléaire.
ENGLANDER, M.
Energie Nucléaire, n° 2, pp. 33-43, janv.-fév. (1960).
- 20) Nichtmetallische Werkstoffe für den Bau von Reaktoren.
REINHART, F.
G.E.K. Technik, **11**, pp. 319-324, sept. (1960).
- 21) Ceramic materials for nuclear reactor controls and poison.
PLOETZ, G.L.
Bull. Amer. Cer. Soc., **39**, n° 7, pp. 362-365, juillet (1960).
- 22) Ceramics for reactor materials.
KORETZKY, J. et RILEY, W.C.
Battelle Techn. Rev., **9**, n° 2, pp. 11-16, fév. (1960).
- 23) Ceramics in nuclear reactors.
WISNYI, L.G.
Ceramic Industry, **74**, n° 2, pp. 56-59, fév. (1960).
— — **74**, n° 3, pp. 77-79, mars (1960).
— — **74**, n° 4, pp. 124-216, avril (1960).
- 24) Etude de la solidification des boues radioactives.
BONNIAUD, R., et COHEN, P.
Energie Nucléaire, **2**, n° 1, pp. 22-26, janv.-fév. (1960).
- 25) Present and future problem areas for high temperature inorganic coating.
WALTON, J.D.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 3, pp. 136-141, mars (1961).
- 26) Ceramic heat shielding for I.C.B.M. (engins balistiques intercontinentaux) re-entry vehicle.
Mc ADAMS & SCALA, E.
Ceram. Ind., **74**, n° 4, pp. 128-133, avril (1960).
- 27) Ceramic materials for leading edges of hypersonic aircraft.
NOWAK, J.M.
Ceramic Age, **77**, n° 10, pp. 109-112 et 114-115, oct. (1961).
- 28) Rocket nozzle environment tests on an SiC ceramic.
LYNCH, J.F., UNGAR, E.E., DUCKWORTH, W.H.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 7, pp. 445-449, juillet (1961).
- 29) Failure mechanisms of solid propellant rocket nozzles.
BASKIN, Y., et GREENING, J.A.
Bull. Amer. Cer. Soc., **39**, n° 1, pp. 14-17, janv. (1960).
- 30) Progress in ceramic science.
BURKE, J.E.
1^{er} volume, 230 p., éd. Pergamon Press - New York - (1961).
2^e volume, 245 p., éd. Pergamon Press - New York - (1962).
- 31) Modern dielectric materials : Ceramics in insulating materials.
HEYWOOD.
1 volume, pp. 164-195 (1960).
- 32) Nouvelles applications des céramiques dans le domaine de l'électronique.
PEYSSOU, J.M.
Conférence présentée au Centre de Perfectionnement Technique, le 15-11-62, à Paris.
- 33) High strength alumina porcelains.
BLODGETT, W.E.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 2, pp. 74-77, fév. (1961).
- 34) Recent progress in low loss electro-ceramics.
SINGER, S.S.
Inter-ceram, n° 2, pp. 93-95 et 98-100 (1961).
- 35) Céramique pour haute fréquence à base de wollastonite.
AVETIKOV, V.G., ZINKO, E.J. et ZASEDATELEVA, N.A.
Steklo i Keramika (russe), **XVII**, n° 3, pp. 25-29, mars (1960).

- 36) Ceramics score in high temperature insulation.
CROOP, E.J. et VONDRAČEK, C.H.
Ceramic Industry, **77**, n° 1, pp. 59-61, 66-68, juillet (1961).
- 37) Dielectric materials for high temperature use (1 Part).
FALLON, F.J.
Ceramic Age, **75**, n° 3, pp. 24-28, mars (1960).
- 38) Dielectric materials for high temperature use (2 Part).
FALLON, F.J.
Ceramic Age, **75**, n° 4, pp. 43-49, avril (1960).
- 39) Evolution de la technique des isolateurs en céramique.
GION, L.
Sil. Industriels, **26**, n° 6, pp. 297-306, juin (1961).
- 40) Über die Bildung von Bariummetatitanat.
SPIESS, G.
Ber. Deut. Ker. Gesell., **38**, n° 11, pp. 495-511, nov. (1961).
- 41) Separate properties, same material.
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS.
Ceramic Age, **75**, n° 2, pp. 47-48, fév. (1960).
- 42) Solid solution dielectrics based on sodium niobate.
GLAISTER, R.M.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 7, pp. 348-353, juillet (1960).
- 43) Studies on lead titanate ceramics containing niobium or tantalum.
SUBBARAO, E.C.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 3, pp. 119-122, mars (1960).
- 44) PZT - Transducers help broader market for ultra sonic cleaning.
OSTERMAN, H.F.
Ceramic Age, **78**, n° 2, pp. 58-59, fév. (1962).
- 45) The austin cell.
AUSTIN, B.O.
Ceramic Age, **77**, n° 12, p. 41, déc. (1961).
- 46) Mineralogische und Kristallographische Grundlagen Hochfrequenzkeramischer Baustoffe auf TiO_2 - Basis.
MEHMEL, M.
Silikat Technik, **12**, n° 7, pp. 318-323, juillet (1961).
- 47) Métallisation des céramiques dans une atmosphère réductrice protectrice.
HARMAN, R.
Silikaty (tchèque), n° 1, pp. 1-16 (1961).
- 48) A paste for screen printing and firing copper on ceramic bases.
TREPTOW, A.W. et FINNERAN, L.A.
Bull. Amer. Cer. Soc., **39**, n° 9, pp. 453-455, sept. (1960).
- 49) Les ferrites, les propriétés physiques des oxydes ferrimagnétiques en relation avec leurs applications techniques.
SMIT, J. et WIJN, H.P.J.
1 volume, 415 p., éd. Bibl. Techn. Philips (1961).
- 50) Ferrite preparation by thermal oxidation of metallic parts.
ROY, A.S.
Bull. Amer. Cer. Soc., **41**, n° 2, p. 106, fév. (1961).
- 51) Les circuits logiques à ferrites.
SOUBIÈS-CAMY, H.
Electronique Ind., **43**, pp. 161-162, mai (1961).
- 52) How firing atmospheres influence ferrite properties (Part I).
HECK, C. et WEBER, J.
Ceramic Industry, **77**, n° 5, pp. 74-77, 94, nov. (1961).
- 53) How firing atmospheres influence ferrite properties (Part II).
HECK, C. et WEBER, J.
Ceramic Industry, **77**, n° 6, pp. 66-71, 79-80, déc. (1961).
- 54) De la revue de Barlow aux machines électriques à entrefer axial et bobinages lamellaires.
MORESSEE, G.
Mémoires des Ing. Civils de France, n° 6, pp. 17-50, juin (1960).
- 55) I Magnetici ceramici e le loro diverse applicazioni.
SHERWOOD, P.W.
Ceramica, **16**, pp. 53-55, juin (1961).

- 56) Feuerfestkunde : Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe.
HARDERS, F. et KIENOW, S.
1 volume, 981 p., éd. Springer-Verlag - Heidelberg - (1960).
- 57) Progress - New trends and future of refractories.
LETORT, Y.
Trans. Brit. Cer. Soc., **60**, n° 6, pp. 363-380, juin (1961).
- 58) Progrès récents des réfractaires de silice, des réfractaires silico-alumineux, des produits d'alumine et des réfractaires spéciaux pour la métallurgie.
SAVIOLI, F.
Tiré à part, 9^e Congrès AIME, 8 pages (1960).
- 59) Possibilités de progrès dans la préparation et l'utilisation des matériaux réfractaires en sidérurgie.
BARON, J.
(2^e Journée sur l'emploi des produits réfractaires en sidérurgie - Paris - mars) (1962).
1 fascicule, 35 pages (disponible S.F.C.).
- 60) Progrès et évolution des produits réfractaires en sidérurgie.
KIEHL, J.P.
(2^e Journée sur l'emploi des produits réfractaires en sidérurgie - Paris - mars) (1962). 1 fascicule, 22 pages (disponible SFC).
- 61) Evolution des problèmes des produits réfractaires de hauts fourneaux depuis 1959.
SCHOENDOERFFER, M.J.
(2^e Journée sur l'emploi des produits réfractaires en sidérurgie - Paris - mars) (1962).
1 fascicule, 25 pages (disponible S.F.C.).
- 62) Fours électriques d'aciéries et réfractaires à haute teneur en alumine.
HALM, L.
(2^e Journée sur l'emploi des produits réfractaires en sidérurgie - Paris - mars) (1962).
1 fascicule, 9 pages (disponible S.F.C.).
- 63) Point de vue des utilisateurs. Les réfractaires utilisés dans les fours électriques d'aciéries.
COLIN, J.
(2^e Journée sur l'emploi des produits réfractaires en sidérurgie - Paris - mars) (1962).
1 fascicule, 22 pages (disponible S.F.C.).
- 64) Les produits électrofondus en sidérurgie.
GÉLY, F.
(2^e Journée sur l'emploi des produits réfractaires en sidérurgie - Paris - mars) (1962).
1 fascicule, 32 pages (disponible S.F.C.).
- 65) Les produits réfractaires électrofondus.
BORTAUD, P.
Circ. Centre Doc. Sidérurgique, **18**, n° 3, pp. 757-778, mars (1961).
- 66) Comment faut-il revêtir les fonds de bassin avec les plaques réfractaires
CORHART-ZAC.
POLAKOWSKY, T.
Szkło i Ceramika (polonais), pp. 171-173, juin (1962).
- 67) Nouveau électrofondu BAKOR 33, pour fours de verrerie.
GALDINA, IANOVSKY, A.
Steklo i Keramika (russe), pp. 15-18, avril (1962).
- 68) Classification and methods of sampling and testing of insulating refractory bricks.
BRITISH STANDARD INSTITUTION.
British Stand. 2973 - (1961).
- 69) Certaines propriétés de la céramique poreuse de cordiérite.
POLUBOYARINOVA, D.N. et alii.
Ogneoupory (russe), n° 8, pp. 370-372 (1961).
- 70) Block insulation for stoves and bustle pipes.
EUSNER, G.R. et SHAPLAN, J.T.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 7, pp. 439-444, juillet (1961).

- 71) Basic insulating brick from magnesite.
MISRA, M.L. et SRIVASTAVA, R.P.
Indian Ceram., **8**, n° 3, pp. 57-64, juin (1961).
- 72) Réfractaire léger à haute teneur en alumine et son emploi.
ZIGLER, V.D. et alii.
Ogneoupory (russe), n° 7, pp. 299-357, juillet (1960).
- 73) Le régime de cuisson des briques légères de chamotte fabriquées par pressage plastique avec des additions disparaissant à la cuisson.
CHOUMILINE, A.A. et alii.
Ogneoupory (russe), n° 12, pp. 540-545, (1960).
- 74) Einfluss von organischen Verbindungen auf keramische Massen.
MANN, W.
Ber. Deut. Ker. Gesell., **37**, n° 1, pp. 11-22, janv. (1960).
- 75) Insulating refractories - New method improves product and speeds up production.
KINGSCLIFFE INSULATING LTD.
Refractories Jour., **37**, n° 11, pp. 359-360, nov. (1961).
- 76) Matériaux de construction fabriqués à partir de l'écorce du grain de riz (balle de riz).
ABDELLATIF, A.
L'Industrie Céramique, n° 542, juin (1962).
- 77) Castable technology.
EUSNER, G.R. et HUBBLE, D.H.
Bull. Amer. Cer. Soc., **39**, n° 8, pp. 395-401, août (1960).
- 78) Contribuții la studine betoanelor refractare.
BRIANSKY, A.
Stud. Cercet. Metallurgie Acad., **6**, n° 1, pp. 85-102 (1961) (roumain).
- 79) Phases résultant de l'attaque de bétons réfractaires par l'alumine fondue.
BOLFA, J. et KERN, R.
Bull. Soc. Franç. Minéral., **33**, n° 10 à 12, pp. 242-244, oct.-déc. (1960).
- 80) Feuerfeste Betone mit Barium - Tonerdezement als Bindemittel.
BRIANSKY, A.
Rev. Métal. Acad. R.P.R., **5**, n° 1, pp. 165-185 (1960).
- 81) Hochfeuerfester Beton aus feuerfestem Barium-Tonerdezement.
BRIANSKY, A.
Tonind. Ztg u. K.R., **85**, n° 6, pp. 129-135, mars (1961).
- 82) Erfahrungen mit ff. Massen bei Instandsetzung und Neubau von Ziegelöfen.
VETTER, H.
Ziegelind., **14**, n° 3, p. 81, fév. (1961).
- 83) Refractories for kilns and boilers.
Development and use of mouldables, castables and high temperature insulating bricks.
HINCHCLIFFE, N.W.
Ceram., **12**, n° 143, pp. 24-27, janv. (1961).
- 84) Fundamental principles of powder metallurgy.
JONES.
1 volume, 520 p., éd. Arnold - Londres - (1960).
- 85) Etude par les radiotraceurs des phénomènes d'autodiffusion dans les métaux et les composés et ses applications à la connaissance du frittage des poudres.
LACOMBE, P.
Conférence présentée en octobre 1962 - Journées des Silicates - Bruxelles.
- 86) Les mécanismes fondamentaux du frittage des poudres.
CIZERON, G.
Conférence présentée en octobre 1962 - Journées des Silicates - Bruxelles.
- 87) Les défauts cristallins et les mécanismes atomiques de diffusion dans les solides.
PHILIBERT, J.
Conférence présentée en octobre 1962 - Journées des Silicates - Bruxelles.
- 88) Diffusion in Oxyden.
HAUL, R.
Sprechsaal, **94**, n° 22, p. 576, 20 oct. (1961).

- 89) Influence du milieu gazeux sur le mécanisme du retrait, du frittage et de la recristallisation des oxydes pendant la cuisson.
KOEHLER, E.K. et LEONOV, A.
Bull. Soc. Franç. Céram., n° 50, pp. 7-16, janv.-mars (1961).
- 90) Metal - oxide ceramics
RYSHKEWITCH, E.
Intern. Sc. and Technol., n° 1, pp. 54-61 et 70, fév. (1962).
- 91) Slip casting of fused silica.
FLEMING, J.D.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 12, pp. 748-750, déc. (1961).
- 92) Hot pressing of fused silica.
VASILOS, T.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 10, pp. 517-519, oct. (1960).
- 93) Fused silica ceramics. (Part II.)
WALTON, J.D.
Ceramic Age, **77**, n° 6, pp. 53-58, juin (1961).
- 94) Fused silica ceramics. (Part III.)
WALTON, J.D.
Ceramic Age, **77**, n° 7, pp. 38-40, juillet (1961).
- 95) New refractory material offers spectacular high temperature performance.
Brick Clay Rec., **137**, n° 6, pp. 58-59, déc. (1960).
- 96/97) Advancements in technical ceramics - Fused silica for missile components.
WALTON, J.D.
Ceramic Age, **76**, n° 2, pp. 33-38, août (1960).
Ceramic Age, **76**, n° 3, pp. 23-28, sept. (1960).
- 98) Hot pressing of aluminium oxide.
MANGSEN, G.E., LAMBERTSON, W.A., BEST, B.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 2, pp. 55-59, fév. (1960).
- 99) Expression for effects of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminium oxide.
SPRIGGS, R.M.
Jour. Amer. Cer. Soc., **44**, n° 12, pp. 628-629, déc. (1961).
- 100) Zirconia refractories - a new approach.
QUINN, N.
Refractories Jour., **37**, n° 8, pp. 236-237, août (1961).
- 101) Influence de l'addition de silice sur le frittage et la stabilisation du bioxyde de zirconium.
KELER, E.K. et ANDREEVA, A.
Ogneopory (russe), n° 6, pp. 276-281 (1961).
- 102) Amélioration de la technique de préparation des produits de zirconium par coulage de suspensions aqueuses de ZrO_2 préalablement stabilisée.
RUTMANN, D.S. et alii.
Ogneopory (russe), n° 7, pp. 301-302, juin (1961).
- 103) Utilisation de zirconate de calcium comme stabilisateur de la zircone.
KALLIGA, G.P., KOLBASOVA, V.
Ogneopory (russe), n° 7, pp. 324-329, juillet (1960).
- 104) A method of producing very dense ZrO_2 .
SENSE, K.A.
Jour. Amer. Cer. Soc., **44**, n° 9, p. 465, sept. (1961).
- 105) Grain growth and phase transformation of titanium oxide during calcination.
IDA, Y. et OZAKI, S.
Jour. Amer. Cer. Soc., **44**, n° 3, pp. 120-127, mars (1961).
- 106) L'Ingénieur en tant qu'homme de l'âge de l'espace.
GAVIN, M.
Mémoires Ing. Civils de France, n° 12, pp. 13-17, déc. (1961).
- 107) Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften von UO_2 -Sinterkörpern in Abhängigkeit von BeO -Zusätzen.
HARKORT, D., HONCIA, G., KLING, H.G.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.
- 108) Sintering of uranium oxide in the range of 1200-1300° C.
LANGROD, K.
Bull. Amer. Cer. Soc., **39**, n° 7, pp. 366-369, juillet (1960).

- 109) Création d'une industrie française de l'oxyde d'uranium fritté.
DELMAS, R. et CAILLAT, R.
Silicates Industriels, **26**, n° 4, pp. 197-200, avril (1961).
- 110) Pulvereigenschaften und das Sintern von reinem Magnesiumoxyd und Magnesiumoxyd mit nickel.
OEL, H.J.
Ber. Deut. Ker. Gesell., **39**, pp. 78-95, fév. (1962).
- 111) Some effects of thermal shock on flow and fracture in crystals of magnesium oxide.
CLARKE, F.J., SAMBELL, R., MILES, G.
Trans. Brit. Ceram. Soc., **60**, n° 5, pp. 299-325, mai (1961).
- 112) Progress in aqueous slip casting of magnesia.
GARRETT, W.G., et WILLIAMS, L.S.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 2, p. 114, fév. (1960).
- 113) Slip casting magnesia.
WHITEWAY, S.R., COLL-PALACOS, M.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 7, pp. 432-439, juillet (1961).
- 114) Etude du processus de frittage et de recristallisation de l'oxyde pur de magnésium.
BOUDNIKOV, P.P. et alii.
Ogneoupor (russe), n° 2, pp. 70-73, fév. (1960).
- 115) Microstructure of sintered beryllia.
RYSHEWITCH, E.
Trans. Brit. Ceram. Soc., **59**, n° 8, pp. 303-314, août (1960).
- 116) Herstellung feinkeramischer Erzeugnisse aus Berylliumoxyd.
PUMP, K., et ENTRESS, K.
Silikat Technik, **11**, n° 10, pp. 463-464, oct. (1960).
- 117) Initial sintering kinetics of beryllium oxide.
AITKEN, E.A.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 12, pp. 627-633, déc. (1960).
- 118) Sintering behaviour of beryllium oxide.
FELTEN, E.J.
Jour. Amer. Cer. Soc., **44**, n° 6, pp. 251-255, juin (1961).
- 119) BeO at National Beryllia Co.
Ceramic Age, **76**, n° 6, pp. 25-26, déc. (1960).
- 120) How Brush expands beryllia ceramic industry.
Ceramic Industry, **76**, n° 5, p. 54 (1961).
- 121) Keramische Werkstoffe mit seltenen Erden für den Reaktorbau und Strahlenschutz.
LEHMANN, H. et MULLER, K.H.
Ber. Deut. Ker. Gesell., **38**, n° 7, pp. 287-293, juillet (1961).
- 122) Kontrollmaterialien für Hochtemperaturreaktoren unter besonderer Berücksichtigung von Mischoxyden.
HAESSNER, F., PETZOW, G., PREISLER, E.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.
- 123) Keramische Strahlenabsorptionswerkstoffe mit seltenen Erden.
LEHMANN, H., MULLER, K.H.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.
- 124) Ceramic applications of lanthanon oxides and their compounds.
AMERICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGICAL.
Ceramic Age, **75**, n° 5, pp. 42-43, mai (1960).
- 125) Produits réfractaires en oxyde de cérium.
SAMSONOV, G.V. et YASINSKAYA, G.
Ogneoupor (russe), n° 1, pp. 41-42 (1961).
- 126) Vaporization of rare-earth oxides.
WALSH, P.N., GOLDSTEIN, H., WHITE.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 5, pp. 229-233, mai (1960).
- 127) Ceramic oxide for glass polishing.
DUNCAN, L.K.
Glass Industry, **41**, n° 7, pp. 387-391, juillet (1960).

- 128) Kramische Baustoffe zur Absorption von γ - Strahlen und Neutronen.
SCHUMANN, H.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.
- 129) Keramische Werkstoffe für Brutstoffe, Moderatoren, Refektoren, Reggelstäbe, Abschirmmaterialien und Konstruktionselemente sowie für die thermoelektrische Stromerzeugung.
OEL, H.J.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.
- 130) Dysprosium oxide ceramics.
PLOETZ, G.L. et alii.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 3, pp. 154-159, mars (1960).
- 131) Synthèse du chrysobéryl et étude de ses propriétés comme matériau réfractaire.
FEDOSEEV, A.D.
Ogneoupor (russe) n° 6, pp. 285-291 (1961).
- 132) Obtention de pâtes céramiques réfractaires à base de mélanges d'oxydes.
PÉLIKAN, J.
Sklar Keram. (tchèque), n° 8, pp. 221-222, août (1961).
- 133) Creusets en carbures, borures et nitrures réfractaires.
SAMSONOV, G.V., YASINSKAYA, G. et alii.
Ogneoupor (russe), n° 1, pp. 35-38, janv. (1960).
- 134) Investigation of ceramic materials in laboratory rocket motor.
LYNCH, J.F., QUIRK, DUCKWORTH.
Jour. Amer. Cer. Soc., **37**, n° 10, pp. 443-445 (1960).
- 135) Thermal conductivity of titanium carbide at high temperatures.
TAYLOR, R.E.
Jour. Amer. Cer. Soc., **44**, n° 10, p. 525, oct. (1961).
- 136) Ein Beitrag zur Kinetik des Durcksinterns von Tantalkarbid.
SCHOLZ, W. et LERSMACHER, B.
Sprechsaal, **94**, n° 22, p. 577, 20 nov. (1961).
- 137) Proceeding of the conference on silicon carbide.
O'CONNOR, J.R. et SMILTENS, J.
1 volume, 450 p., éd. Pergamon Press - New York - (1960).
- 138) Silicon carbide for nuclear reactors.
BUTLER, G.M.
Bull. Amer. Cer. Soc., **39**, n° 8, pp. 402-407, août (1960).
- 139) Selected areas of structural research in rocket vehicles.
WILLIAMS, M.L., GÉRARD, G.
9^e Intern. Astronautical Congress - Stockholm - n° 18 (1960).
- 140) Une série d'essais de réfractaires de carbures de silicium lié par du nitrure de silicium.
VOZONINE, N.I., KRASOTKINA, N. et alii.
Ogneoupor (russe), n° 4, pp. 157-163 (1961).
- 141) Briques de carbure de silicium ultra-compactes comprimées à chaud.
KAYNARSKY, J. et alii.
Ogneoupor (russe), n° 12, pp. 562-566 (1960).
- 142) Stabilité du carbure de silicium en cours de cuisson.
BASUS, Z.
Sklar Keram. (tchèque), **11**, n° 2, pp. 30-32, fév. (1961).
- 143) Effect of water vapor on oxidation of silica carbide.
JORGENSEN P. et alii.
Jour. Amer. Cer. Soc., **44**, n° 6, pp. 258-261, juin (1961).
- 144) Oxydabilité des réfractaires de carbure de silicium et son abaissement.
KAJANARSKY, I.
Ogneoupor (russe), **25**, n° 2, pp. 77-84, fév. (1960).
- 145) Réfractaires de carbure de silicium pour les fours de réduction de l'oxyde de fer et le traitement du gaz naturel.
KAYNARSKY, I.S.
Ogneoupor (russe), n° 7, pp. 322-328 (1961).

- 146) Self bonded silicon nitride.
GILL, R.M. et SPENCE.
Refractories Jour., **33**, n° 3, pp. 92-94 et 96, mars (1962).
- 147) Physical chemical and mechanical properties of silicon nitride indicate broader use.
Ceramic Age, **75**, n° 4, pp. 24-25, avril (1960).
- 148) Silicon nitride - A new ceramic for high temperature engineering and other applications.
PARR, N.L.
Research, **13**, n° 7, pp. 261-262, juillet (1960).
- 149) Aluminium nitride containers for vacuum evaporation of aluminium.
LONG, G. et FORSTER, L.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 7, pp. 423-425, juillet (1961).
- 150) Properties and uses of boron nitride.
NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT Co.
Ceram., **12**, n° 143, pp. 15-17, janv. (1961).
- 151) Technique de la préparation du nitrure de bore et des objets obtenus avec ce produit.
SAMSONOV, G. et SLEPTZEV, V.
1 fascicule, 2^e édition (1961).
- 152) Réfractaires à base de nitrure de bore.
SAMSONOV, G., SEMENOV, I. et alii.
Ogneoupory (russe), n° 7, pp. 332-336 (1962).
- 153) Le borazon, corps plus pur que le diamant obtenu en combinant les hautes températures et des pressions élevées.
CHARRIN, V.
Chaleur et Industrie, **42**, n° 426, pp. 37-38, janv. (1961).
- 154) Hexaboron silicide : promising material in nuclear control devices.
COLTON.
Ceramic Industry, **76**, n° 3, pp. 70-71, mars (1961).
- 155) Refractory compositions based on silicon - boron - oxygen reactions.
RIZZO, H.F., WEBER, B.C.
Jour. Amer. Cer. Soc., **43**, n° 10, pp. 497-504, oct. (1960).
- 156) Titanium diboride.
Ceramic Age, **76**, n° 6, pp. 36-38, déc. (1960).
- 157) Frittage de fluorure de calcium.
LACROIX, M.
L'Industrie Céramique, n° 538, pp. 50-62, fév. (1962).
L'Industrie Céramique, n° 539, pp. 97-104, mars (1962).
- 158) Herstellung und Eigenschaften gegossener Schmelztiegel aus Kalziumfluorid und ihre Verwendung beim Schmelzen von Uran.
RADO, P.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.
- 159) Creusets en fluorure de calcium.
MAMYKINE, P. et ZLATKINE, S.
Ogneoupory (russe), n° 8, pp. 376-380 (1962).
- 160) Hot pressing magnesium fluoride.
BUCKNER, D.A. et Coll.
Conférence présentée dans le cadre du Congrès de l'American Ceramic Society, le 10 octobre 1961, à New York.
- 161) Polymorphisme du fluorure de magnésium.
BREOUSOV, O.
Journ. de Chimie Structurale (russe), n° 2, pp. 173-177 (1961).
- 162) Preparation of magnesium fluoride crucibles.
DENNIS & PROUDFOOT.
Atom. Energ. Author. of Unit. Kingdom - n° R et DB (TN-88) déclassé en 1958.
- 163) Weniger bekannte Uranverbindungen als mögliche Kernbrennstoffe.
THÜMLER, F.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.

- 164) Eigenschaften und Herstellung massiver und pulvermetallurgisch hergestellter Körper aus Zirkonhydrid.
MOTZ, J.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.
- 165) Essais d'obtention de produits céramiques présentant une dilatation thermique linéaire négative.
MOLDVAL, A.
Sprechsaal, **94**, n° 20, pp. 532-536, 20 oct. (1961),
- 166) High temperature materials developments.
CURTISS-WRIGHT Co.
Quarterly Prog. Rep. - Contract n° NO W 61 - 0151, mars (1961).
- 167) New developments in pyrolytic graphite by General Electric.
GENERAL ELECTRIC.
Ceramic Industry, **75**, n° 5, p. 94, nov. (1960).
- 168) Properties of pyrolytic graphite.
PAPPIS, J. et BLUM, S.L.
Jour. Amer. Cer. Soc., **44**, n° 12, pp. 592-597, déc. (1961).
- 169) Intérêt des cermets aux terres rares pour le contrôle des réacteurs nucléaires.
MATHELOT, P.
Bull. Soc. Franç. Céramique, n° 53, pp. 43-47, oct.-déc. (1961).
- 170) Matériaux durs à base de cermets.
(Fondements physicochimiques pour leur fabrication, propriétés et domaines d'emplois.)
TRÉTIKOV, V.J.
1 volume, 600 p., éd. Métallurgie des Métaux ferreux et non-ferreux - Moscou (1962).
- 171) Metal ceramic mixtures.
MURRAY, P.
Powder Metallurgy, n° 5, pp. 64-80 (1960).
- 172) Advancements in technical ceramics.
The use of thermite to produce refractory cermets.
WALTON, J.D. et alii.
Ceramic Age, **75**, n° 6, pp. 39-45, juin (1960).
- 173) Cermets give high thermal stability.
Refractories Jour., **36**, n° 10, pp. 309-310, oct. (1960).
- 174) Le pressage à chaud d'alumine et de cermet carbure de titane - nickel.
NIKI, E., KOHARA, S. et TAJIRI, M.
Jour. Chem. Soc. Japan, **63**, n° 7, pp. 1121-1124, juillet (1960).
- 175) Matériaux réfractaires - cermets du type chrome-alumine.
KABAYAMA, S.
Jour. Chem. Soc. Japan, **63**, n° 7, pp. 1117-1120, juillet (1960).
- 176) Developments in ceramic metal compositions.
MAZILIAUSKAS, S.
Ceramic Age, **75**, n° 3, pp. 40-41, mars (1960).
- 177) Ueber Untersuchungen im Cermetsystem Urandioxid-Molybdän.
GEBHARDT, E. et ONDRACEK, G.
Conférence présentée au Congrès Annuel de la Deutsche Keramische Gesellschaft en novembre 1962, à Baden-Baden.
- 178) Progress with refractory fibres.
CARROLL-PORCZYNSKI, C.Z.
Engineering Materials and Design, **4**, n° 7, pp. 418-428 (1961).
- 179) Boron filaments.
Materials in Design Engineering, **54**, 7 p. (1961).
- 180) Formation and strength of magnesia whiskers.
HULSE, C.O.
Jour. Amer. Cer. Soc., **44**, n° 11, p. 572 (1961).
- 181) Fibrefrax production : carborundum's versatile ceramic fiber.
CARBORUNDUM Co.
Ceramic Age, **78**, n° 2, pp. 37-40, fév. (1962).
- 182) Applying ceramics to metal.
Battelle Techn. Rev., **11**, n° 3, p. 1, mars (1961).

- 183) Les recouvrements métalliques et réfractaires.
Génie Civil, **138**, n° 10, pp. 231-235, 15 mai (1961).
- 184) Poudres par projections à haute température.
Chimie et Industrie, **85**, n° 4, pp. 541-542, avril (1961).
- 185) High temperature materials programm progress report n° 14, Part 4.
Rapport G.E.C. *Nucl. Materials and Propert.*, 26 p. - Cincinnati - (1962).
- 186) Adhérence mécanique des revêtements obtenus par projection à chalumeau.
LAZLO, T.S.
Bull. Amer. Cer. Soc., **40**, n° 12, pp. 751-755, déc. (1961).
- 187) Das Verhalten von Pulvern im Plasmastrahl.
MEYER, H.
Ber. Deut. Ker. Gesell., **39**, n° 2, pp. 115-124, fév. (1962).
- 188) How new ceramic materials coat graphite.
COLTON, D.
Ceramic Industry, pp. 62-64, juin (1962).
- 189) Impervious flame sprayed ceramic coatings.
VASILOS, T. et HARRIS, G.
Bull. Amer. Cer. Soc., **41**, n° 1, pp. 14-17, janv. (1962).
- 190) Méthodes récentes pour l'obtention de très hautes températures - le four à images et le chalumeau à plasma.
COLLONGUES, R.
Silicates Industriels, **27**, n° 3, pp. 115-128, mars (1962).
- 191) Revêtements céramiques par projection à haute température.
LINGUET, R.
Bull. Soc. Franç. Céramique, n° 54, pp. 39-49, janv.-mars (1962).
- 192) The effects of reactor indication on ceramic materials.
CLARKE, F.J.P.
Un. King. At. En. Auth. - AERE - M 659 - fasc. 17 (1960).
- 193) Effets des rayonnements nucléaires sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs.
NGUYEN VAN DONG.
Bull. Inf. C.E.A., **56**, pp. 28-38, nov. (1961).
- 194) Modifications des verres sous l'influence des rayonnements.
PAYMAL, M.J. et BONNAUD, M.
Silicates Industriels, **27**, n° 1, pp. 17-31, janv. (1962).
- 195) Effects of irradiation on slipcast fused silica.
FLEMING, J.D.
Bull. Amer. Cer. Soc., **41**, n° 7, pp. 473-475, juillet (1962).
- 196) Aspects of irradiation damage in beryllium oxide. - Some irradiation induced properties changes in beryllium oxide.
CLARK, J.P. et alii.
Jour. des Matériaux Réfr., **4**, n° 3, pp. 121-132, août-sept. (1961).
- 197) Effet des traitements thermiques et de l'irradiation par les neutrons sur les propriétés physiques et mécaniques de l'oxyde de béryllium fritté sous charge.
ELSTON, J. et LABBÉ, C.
Jour. des Matériaux Réfr., **4**, n° 3, pp. 143-164, août-sept. (1961).
- 198) Post irradiation examinations of beryllium oxide.
MC VAY, T.N., INSLEY, H.
Jour. Amer. Cer. Soc., **45**, n° 1, pp. 48-49 (1962)
- 199) Irradiation damage clusters in the oxides of beryllium and magnesium.
BOWEN, D.E., WILKS, R.
Jour. des Matériaux Réfr., **6**, n° 1, pp. 148-151, mai-juin (1962).
- 200) La section d'études des réfractaires.
ELSTON, J.
Bull. de Saclay C.E.A., pp. 3-9, oct. (1962).

21 - RÉPERTOIRE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS CITÉS DANS LA BIBLIOGRAPHIE

ABDELLATIF	76	GAVIN	106
Mc ADAMS et SCALA	26	GEHARDT & ONDRACEK	177
AITKEN	117	GÉLY	64
AMERICAN INST. MIN. & METAL.	124	GENERAL ELECTRIC	167
ARENBERG (et alii)	18	GILL & SPENCE	146
ASTBURY	4	GION	39
AUSTIN	45	GLAISTER	42
AVIETIKOW (et alii)	35	HAESSNER (et alii)	122
BARON	59	HALM	62
BASKIN & GREENING	29	HARDERS & KIENOW	56
BASUS	142	HARKORT (et alii)	107
BAUDRAN	15	HARMAN	47
BIÉLER	10	HAUL	88
BLODGETT	33	HECK & WEBER	52-53
BOLFA & KERN	79	HEYWOOD	31
BONNIAUD & COHEN	24	HINCHCLIFFE	83
BORTAUD	65	HULSE	180
BOUDNIKOV (et alii)	114	Iida & OZAKI	105
BOWEN & WILKS	199	JONES	84
BREOUSOV	161	JORGENSEN (et alii)	143
BRIANSKY	78-80-81	KABAYAMA	175
BRITISH CERAMIC RES. ASSOC.	5	KAJANARSKY	144
BRITISH STANDARD INST.	68	KALLIGA & KOLBASOVA	103
BUCKNER & Coll.	160	KAYNARSKY (et alii)	141
BURKE	30	KAYNARSKY	145
BUTLER	138	KELER & ANDREEVA	101
CARBORUNDUM CO.	181	KIEHL	60
CARROLL-PORCZYNSKI	178-8	KINGERY	2
CHARRIN	153	KINGSCLIFFE INSULATING LTD.	75
CHOUMILINE (et alii)	73	KOEHLER & LEONOV	89
CIZERON	86	KONOPICKY	13
CLARK (et alii)	196	KORETZKY & RILEY	22
CLARKE	192	LACOMBE	85
CLARKE (et alii)	111	LACROIX	157
COLIN	63	LANGROD	108
COLLONGUES	190	LAZLO	186
COLTON	154-188	LEHMANN & MULLER	121-123
CROOP & VONDRACEK	36	LETORT	57
CURTISS-WRIGHT CO.	166	LINGUET	191
DELMAS & CAILLAT	109	LONG & FORSTER	149
DENNIS & PROUDFOOT	162	LYNCH, ENGAR, DUCKWORTH	28
DUNCAN	127	LYNCH, QUIRK, DUCKWORTH	134
ELSTON	17-200	MAMYKINE & ZLATKINE	159
ELSTON & LABBÉ	197	MANELLA	7
ENGLANDER	19	MANGSEN (et alii)	98
EUSNER & SHAPLAN	70	MANN	74
EUSNER & HUBBLE	77	MATHELOT	169
FEDOSEEV	131	MAZILIAUSKAS	176
FELTEN	118	MEHMEI	46
FLEMING	91-195	MEYER	187
FALLON	37-38	MISRA & SRIVASTAVA	71
GALDINA & IANOVSKY	67	MOLDAVI	165
GARRETT & WILLIAMS	112	MORESSEE	54

MOTZ	164	SPRIGGS	99
MURRAY	171	STEWART	14
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS....	41	TAYLOR	135
NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT Co.	150	THUMMLER	163
NGUYEN VAN DONG	193	TINKLEPAUGH	9
NIKI (et alii)	174	TRÉTIAKOV	170
NOWAK	27	TRETTOW & FINNERAN	48
O'CONNOR & SMILTENS.....	137	VASILOS	92
OEL	110-129	VASILOS & HARRIS.....	189
OSTERMAN	44	MC VAY & INSLEY.....	198
PAPPIS & BLUM.....	168	VETTER	82
PARR	148	VOINOVITCH (et alii).....	16
PAYMAL & BONNAUD	194	VOZONINE (et alii).....	140
PÉLIKAN	132	WALSH (et alii).....	126
PEYSSOU	32	WALTON	25-93-94-96-97
PHILIBERT	87	WALTON (et alii)	172
PLOETZ	21-130	WESTROOK	12
POLAKOWSKY	66	WHITEWAY & COLL-PALAGOS.....	113
POLUBOYARINOVA (et alii)	69	WILLIAMS & GÉRARD	139
POPPER	11	WISNYI	23
PUMP & ENTRISS	116	ZIGLER (et alii).....	72
QUINN	100		
RADO	158		
REINHART	20		
RILEY	3		
RIZZO & WEBER	155		
ROSE & CLARK.....	6		
ROY	50		
RUTMANN (et alii).....	102		
RYSHKEWITCH	1-90-115		
SAMSONOV (et alii)	125-133		
SAMSONOV & SLEPTZEV	151		
SAMSONOV & SEMENOV	152		
SAVIOLI	58		
SCHOENDOERFFER	61		
SCHOLZ & LERSMACHER.....	136		
SCHUMANN	128		
SENSE	104		
SHERWOOD	55		
SINGER	34		
SMIT & WIJN.....	49		
SOUBIÈS-CAMY	51		
SPIESS	40		

Articles anonymes :

<i>Battelle Techn. Rev.</i> (3/61).....	182
<i>Brick Clay Record</i> (12/60).....	95
<i>Ceramic Age</i> (4/60)	147
<i>Ceramic Age</i> (12/60).....	119-156
<i>Ceramic Industry</i> (5/61)	120
<i>Chimie et Industrie</i> (4/61).....	184
<i>Génie Civil</i> (5/61).....	183
<i>Materials in Design. Eng.</i> (1961)..	179
<i>Refractories Journal</i> (10/60)	173
<i>Rapport G.E.C. Nucl. Materials and Propert.</i> (1962).....	185

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Tendances de l'évolution des produits céramiques

(RÉFÉRENCES 1960 . 1961 . 1962)

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} Décembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

